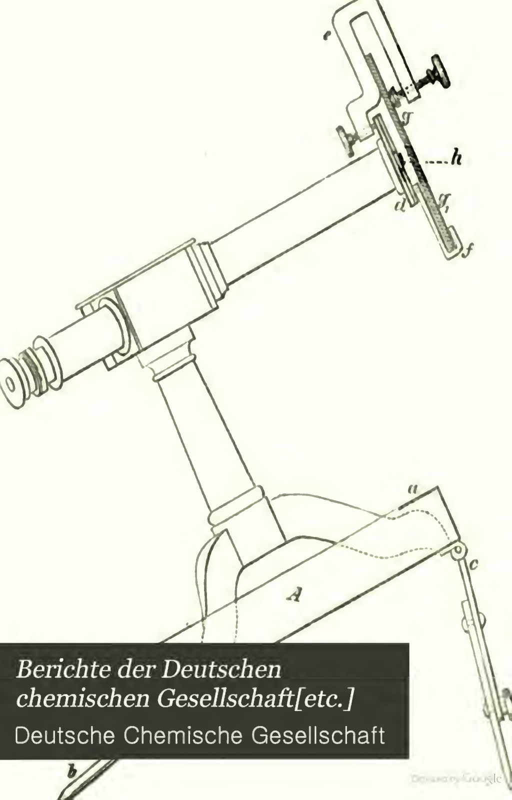


Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft[etc.]

Deutsche Chemische Gesellschaft

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

ZU

BERLIN.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

NEUNTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1876.

Chemical department
Nov 2, 1902
Gift of Prof Wolcott Gibbs

Verzeichniss

der

Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1877.

A. Ehren-Mitglieder.

Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen (erwählt 13./1. 1868).
Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).
Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).
Brodie, Bart., B. C., F. R. S., Brokham Warren, Reigate, London (erwählt 15./12. 1873).
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom (erwählt 15./12. 1873).
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., 14 Lancaster Gate, Hyde Park, London (erwählt 15./12. 1873).
Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).
Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W. C. (erwählt 15./12. 1873).
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).
Zinin, Professor N., Mitglied der Kais. Akademie der Wissenschaften, Petersburg (erwählt 15./12. 1873).

B. Einheimische Mitglieder.

1. Ordentliche.

Arnheim, Moritz, Adalbertstr. 43. SO.
Ascher, Dr. M., Lindenstr. 41 II. SW.
Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74. SW.
Bannow, Dr. A., Köpnickerstr. 167 I. SO.
Baswitz, M., stud. chem., Neue Friedrichstr. 39. C.

Bayne, Herbert A., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Bendix, Joseph, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Bensemann, Dr. R., Carlstr. 21 III. NW.
Benzinger, Dr. Eduard, Grenadierstr. 35, III. C.
Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Beringer, E., Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Biedermann, Dr. Rud., Georgenstr. 34. NW.
Bischoff, Dr. C., Adalbertstr. 26 3 Tr. SO.
Blumenthal, Dr. M., Grossbeerenstr. 26 II. SW.
Brandt, Dr. C., Maison de Santé, Schöneberg bei Berlin.
Braun, Dr. O., Fabrikant, Moabit 91—92. NW.
Brix, Dr. W., Charlottenburg, Berlinerstr. 14 II.
Buckney, Eduard, Zimmerstr. 81. SW.
Bücking, Dr. Rudolf. Georgenstr. 34. NW.
Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I. W.
Byk, Dr. H., Kastanien-Allee 10. N.
Caspari, Dr. P., Charlottenstr. 82. SW.
Čech, Dr. C. O., Privat-Doc. a. d. Gewerbeakademie, Hegelplatz 1. NW.
Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. W.
Conen, Dr. J., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Dangel, Stanislaus v., stud. chem., p. Adr. Musik-Director Kentsch, Wörtherstr. 4. N.
Darmstädter, Dr. L., Charlottenburg, Salzufer 8.
Delbrück, Dr. Max, Magdeburgerstr. 36. W.
Doebner, Dr. O., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Dulk, Dr. S., Assistent am Laboratorium der Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.
Eichhorn, Professor H., Dorotheenstr. 38/39. NW.
Erdmann, Dr. E. O., Docent, Schmidstr. 18. SO.
Fieberg, Dr. E., Ziegelstr. 19 III. N.
Finkener, Dr. R., Professor, Flottwellstr. 14. W.
Fränck, Dr. A., 80 Leibnitzstr., Charlottenburg.
Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 5. NW.
Friedburg, Dr. L. H., (Fabrik v. Heyl & Co) Martiniquenfelde. NW.
Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160. W.
Friese, Dr. Paul, Leipzigerst. 14, W.
Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2/4. N.
Fuchs, Dr. Fried., Chem. Laboratorium d. Thierarzneischule.
Gabriel, Dr. S., Auguststr. 60 II. N.
Genz, Dr. B., Michaelkirchplatz 18 III.
Geyger, Dr. A., Chem. Fabrik am Wiesen-Ufer v. d. Schles. Thor. SO.
Giesel, F., Assistent am Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Fehrbellinerstr. 89 part. N.
Goldschmidt, Carl, Stud., Plan-Ufer 93. SO.

Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91. SW.
Grodzki, M., Schlesischestr. 13/14. SO.
Gröner, J., Fabrikbesitzer, Köpnickerstr. 74. SO.
Grüne, W., Chemiker, Wasserthorstr. 10. S.
Hasse, Georg, stud. ph., Georgenstr. 34. NW.
Hauchecorne, W., Bergrath, Enkeplatz 4. SW.
Hellon, Rob., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Heller, Dr. Alwin, Schönhanser Allée 8. N.
Herrmann, C., Melchiorstr. 35 I. SO.
Herzfeld, Herm. stnd. ph., Oranienburgerstr. 31. N.
Herzog, Dr. G., Fabrikdirector, Hermsdorf bei Berlin.
Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenbnrg.
Hirsch, Rob., Potsdamerstr. 113 Villa II. W.
Hoermann, Dr. J., Lnstgarten 3. C.
Hofmann, A. W., Geh. Rath n. Professor, Dorotheenstr. 10. NW.
Hoffmann, Dr. M., Köpnickerstr. 7 I. SO.
Holtz, Adolf, stnd. chem., Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Holtz, J. F., Director d. chem. Fabrik (v. E. Schering), Fennstr. 11/12. N.
Hülsberg, G., Apotheker, Allg. Städt. Krankenhaus, Friedrichshain. [NO.
Hüssener, Dr. H., Potsdamerstr. 92. W.
Jacobsen, Dr. E., Bernau.
Jaffé, Dr. B., Königgrätzerstr. 26. SW.
Janke, J., Königl. Charité. NW.
Kade, R., Elisabethufer 34. SO.
Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. NW.
Keferstein, C., Kanfmann, Oranienstr. 101/2. SW.
Kempf, Dr. Th., Müllerstr. 170 part. N.
Kerl, Dr. B., Professor a. d. Bergakademie, Potsdamerstr. 2. W.
Klein, Friedr., Thiergartenstr. 31. W.
Klobukowski, Ladislaus, Schumannstr. 15 I, NW.
Koehler, P., Chemiker, Amalienstr. 14, III. C.
Königsberger, Alfred, Artilleriestr. 6. N.
Koerner, Dr. Georg, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Krämer, Dr. G., Schlesische Str. 15/16. SO.
Kretschmer, Heinr., Univers. Laboratorium, Georgenst. 34. NW.
Krieger, Jos., Assistent am Org. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26. SW.
Kunheim, Dr. L., Geh. Commerzien-Rath, Lindenstr. 26. SW.
Landshoff, Ludwig, stud. ph., Bellevuestr. 12. W.
Laufer, Dr. Ernst, Kgl. Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.
Lenssen, E., Rosenthalerstr. 30 II. C.
Levinstein, M., Brüderstr. 2. C.
Lewy, Leo, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.

Lieber, K., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Berlinerstr. 87b, 1 Tr.
Liebermann, Dr. C., Professor an der Gewerbe-Akademie, Matthäikirchstr. 29. W.
Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Louisenstr. 25. NW.
Lincke, Paul, Stralauerstr. 54. C.
Lohse, Dr. E., Jägerstr. 46. W.
Lorenz, Dr. C., Behrenstr. 49. W.
Marasse, Dr. S., Lennéstr. 7. W.
Martius, Dr. C. A., Fabrikbesitzer, Behrenstr. 69 1 Tr. W.
Matsmoto, Kaeta Ukimori, Stud. phil., aus Japan, Universitätsstr. 3 I.
Melms, Dr. F., Chem. Fabrik, Köpnickerstr. 182/183. SO. [NW.
Mendelsohn, Benno, Georgenstr. 34—36. NW.
Mendelssohn-Bartholdy, Dr. P., Fabrikbes., Wilhelmstr. 90. W.
Meyer, C. W., Hütten-Ingenieur, Schlesischestr. 18/19. SO.
Meyer, Gust., Assistent am anorg. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.
Meyer, P., Stud. phil., Bellevuestr. 12. W.
Michael, Arthur, Behrenstr. 14 III. W.
Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a. W.
Mühsam, S., Apotheker, Potsdamerstr. 106b. W.
Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 part. W.
Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8. W.
Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27. SO.
Munk, Dr. H., Professor, Linkstr. 21. W.
Münke, Dr. R., Rosenthalerstr. 40. C.
Nagai, Nagajosi, Georgenstr. 34/36. NW.
Norton, Dr. Thom. H., Georgenstr. 34. NW.
Oppenheim, Dr. A., Prof. a. d. Univ., Lützowplatz 14. W.
Oppenheim, O. A., Rittergutsbes., Rüdersdorf bei Berlin.
Oppermann, Dr., Charlottenburg. Leibnitzstr. 87.
Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmsstr. 43. S.
Paul, Dr. Richard, Neue Wilhelmstr. 9 1 rechts. NW.
Petri, Dr. F., Melchiorstr. 30 II. SO.
Pfaff, Dr. Siegfried, pr. Adr. Kunheim's Chemische Fabrik, Bergmannstr. 2. SW.
Philipp, Dr. Jul., Barnimstr. 50 I. NO.
Pinner, Dr. A., Thierarzneischule, Philippstr. 13. NW.
Plath, H., Stud. chem., Alexanderstr. 36a III links. C.
Polakowsky, Dr. H., Auguststr. 49 I. C.
Pringsheim, Professor N., Bendlerstr. 13. W.
Proskauer, Bernh., Chemiker, Beuthstr. 12. SW.
Rammelsberg, Dr. C., Professor, Ritterstr. 36. S.
Rathke, Carl, Apotheker, Alexandrinenstr. 41. S.
Reichenheim, Dr. G., Fabrikbesitzer, Burgstr. 16. C.

Reichert, G., Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr. 6. SW.
Reimann, Dr. M., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr. O.
Reimer, Carl, stud. ph., Hafenplatz 3. SW.
Richter, Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg.
Rohrbeck, Dr. Herm., Kurstr. 51 I. C.
Rüdorff, Dr. F., Professor, Annenstr. 58. SO.
Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Erkner bei Berlin.
Salkowski, Dr. E., Professor im Patholog. Institut der Kgl. Charité. [NW.
Salzmann, Dr. M., Kurfürstenstr. 170. W.
Saradjef, Dr. D., Markthalle C. II.
Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellanmanufactur im Thiergarten. W.
Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a. NW.
Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, a. d. Treptower Brücke. SO.
Schädler, Dr. C., Puttkammerstr. 13. SW.
Schäffer, Dr. L., Invalidenstr. 94. NW.
Scheeffer, Dr. Gust. A., Blumenstr. 7a. O.
Scheibler, Dr. C., Alexandrinenstr. 24. SW.
Schellbach, Dr. C. W. P., Langestr. 31. O.
Schellbach, Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstr. 21. [NW.
Schering, Ernst, Commerzienrath, Fennstr. 11/12. N.
Schiffert, N. H., Fabrik-Director.
Schneider, Dr. E. R., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 25. NW.
Schober, J., Mechaniker, Adalbertstr. 35. SO.
Schotten, Carl, Georgenstr. 34. NW.
Schwalbe, Dr. B., Professor, Albrechtstr. 12a part. NW.
Schwanneke, Dr., Landsbergerstr. 33. NO.
Schwarzer, Friedr., stud. chem., Höchstestr. 13 III. NO.
Schwebel, Paul, Magazinstr. 16 III. O.
Seger, Dr. H., Kesselstr. 7. N.
Seligsohn, Dr. M., Alexandrinenstr. 31. S.
Sell, Dr. E., Professor a. d. Universität, Friedrichstr. 105b. N.
Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94. SW.
Siepermann, Dr. W., Univers.-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Sonnenschein, Dr. F. L., Prof. an der Universität, Klosterstr. 72. C.
Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesischestr. 31. SO.
Tauber, Dr. E., Pharmakol. Institut, Luisenstr. 35. NW.
Tieftrunk, Dr. F., Chemiker d. Städt. Erleuchtungswesens, Müllerstrasse 184. N.
Tiemann, Dr. Ferd., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Regentenstr. 24. W.
Vortmann, Georg, Chemiker, Poststr. 1 IV rechts. C.
Wahnschaffe, Dr. Felix, Anhalterstr. 3 II. SW.
Waldstein, Dr. Martin E., organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.

Websky, Prof. C. F. M., Königin-Augustastr. 34. W.
Weyl, Dr. W., Weissenburgerstr. 68.
Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33. NW.
Windecker, Dr. L., Kottbuserstr. 14. SO.
Wittelshöfer, Dr. Paul, Oranienburgerstr. 5. N.
Wirth, Herm., Sebastianstr. 70 III links. S.
Wydler, Wilh.
Zierold, Dr. G., Communication am Neuen Thor 1 II. NW.
Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127. S.

2. Ausserordentliche.

Adair, Alfred, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.
Barnes, R. L., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Dehmel, Dr. Boleslav, Linienstr. 123 I. N.
Förster, Dr. O., Kalkscheunenstr. 3. N.
Helkenberg, Emil, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Hunnius, Herm., Ziegelstr. 19 III links. N.
Landgrebe, Oscar, Oranienburgerstr. 64. N.
Simpson, W. S., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.
Stackmann, Wilh., Dorotheenstr. 94 III. NW.
Thomsen, Alonzo L., Friedrichstr. 171 III. W.
Typke, Paul Geo. W., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.

C. **Auswärtige Mitglieder.**

1. Ordentliche.

Abel, Professor F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E.
Abeljanz, Dr. H., Zürich.
Abresch, A., Darmstadt.
Adlerskron, H. Behaghel von, Untere Marsch 25. Göttingen.
Ador, E., Professor, Genf.
Aeby, Dr. Carl, Docent, Neusätze 4, Basel.
Aguiar, A. A. de, Professor am Polytechnicum, Lissabon.
Ahrens, Dr. W., Oberlehrer a. d. Realschule I. Ord., Osterode a. Harz.
Akestorides, Theagenes, Unzular 3, Constantinopel-Scutari.
Alander, Bruno, Stud. chem., Seltersberg 3E, Giessen.
Alberti, R., Regierungsstr. 1, Magdeburg.
Albrecht, Dr. M., Dir. d. Paraffin- u. Mineralölfabrik Aussig a. E.
Alexeyeff, P., Professor a. d. Universität, Kiew (Russland).
Alker, F., Chemiker, Zollstr. 25 II. Neisse.
Allihn, Felix, Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.
Althaus, Bernhard, Archivstr. 1, Hannover.
Ambros, Alois, Zuckerfabrik, Dahmen bei Teterow.

Ambühl, Dr. G., Untere Linsebühlstr. „zur Sternau", St. Gallen.
Ammon, Georg, Ludwigstr. 16/0, München.
Anders, E., Director d. Zuckerfabrik u. Raffinerie v. Werner's Wwe. & Erben in Leśmierz bei Lentschütza per Kutno, Gouvern. Warschau.
Andreoni, J. Gustav, 10 Via Carlo Alberto, Torino, Italien.
Annaheim, Dr. J., Winterthur.
Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn.
Apjohn, Rich., Caius College, Cambridge.
Appenzeller, H., per Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
Archbold, Dr. George, St. Faith's Lane, Norwich, England.
Arche, A., Techniker, Graben 16, Wien I.
Arendt, Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig.
Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London.
Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen.
Aronheim, Dr. B., Assistent, Hirschstr. 1 C, Tübingen.
Arzberger, Ed., Fabrikdirector, Adr. Fr. Eichel, Eisenach.
Arzruni, Dr. A., Mineralog. Institut d. Universität, Strassburg i. E.
Atkinson, Dr. E., Professor, Military College, Sandhurst.
Atkinson, R. W., Town Hall Buildings, Newcastle on Tyne, Engl.
Atterberg, Dr. A., Upsala.
Auerbach, Gustav, care of Brooke, Simpson & Spiller, Greenford Green, Harrow, Middlesex.
Augustin, W., Stud. chem., Osteroderstr. 554, Clausthal.
Austen, Peter Townsend, P. O. Box 130. Stapleton P. O., Staten-
Babo, Hofrath Dr. von, Freiburg i. B. [Island, New-York.
Bach, Dr. O., Königstr. 5, Leipzig.
Bachmeier, Eugen, Assistent am Chem. Labor. der Industrieschule,
Baessler, Paul, Stud. chem., Sidonienstr. 25, Leipzig. [Nürnberg.
Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 32, München.
Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg.
Ballo, Dr. M., Lehrer der Chemie an der Ober-Realschule, Pesth.
Bandrowski, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Lemberg.
Bantlin, Dr. Aug., 26 Schiffleutstaden. Strassburg i. E.
Barac, Milutin, Wagenmannsche Kerzenfabrik, Himbergerstr., Wien.
Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutia nella Università, Pisa.
Barbieri, Joh., Assistent a. Agric.-chem. Laborat., Oberstrass — Zürich.
Barker, Dr. G. F., Prof., University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.
Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London.
Barnes jr., J., Dyke Nook, Accrington, Lancashire, England.
Barrelet, Bernard, Préparateur, Laboratoire de chimie communal Mülhausen i. Els.
Barry, Dr. T. D., Grad Steg 5, Niederlössnitz bei Dresden.

Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX.
Barth, Dr. Max, Chemiker, Untere Marschstr. 14, Göttingen.
Bartz, Dr. W., Hamersleben bei Wegersleben.
Basarow, Dr. A., Universität, Kiew.
Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig.
Bauer, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Wien.
Baumann, Dr. E., Physiol.-chem. Institut, Strassburg, Els.
Baumhauer, Dr. H., Lüdinghausen, Westphalen.
Baumstark, Dr. F., Privat-Docent, Universität, Greifswald.
Baur, Dr. Rich., Professor, Blaubeuren bei Ulm i. Württ.
Bayer, F., Alizarinfabrik, Elberfeld.
Baynes, James, Analytical Chemist, Hull.
Beck, Carl, Universitäts-Laboratorium, Tübingen.
Becke, Dr. W. von der, pr. Adr. Schöneberg & Hufschmidt, Elberfeld.
Becker, Dr. Franz, Spiegelstr. 24, Nordhausen.
Becker, Th., Chemiker, Alt-Ranft b. Freienwalde.
Beckmann, J., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik), Elberfeld.
Bedson, P. Philipps, 144 Meckenheimerstr., Bonn.
Beese, E., Apotheker, Königslutter bei Braunschweig.
Behr, Dr. A., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., 106 Wallstr., New York.
Behrend, Fr., Unterkaltenbacher Hütte bei Engelskirchen.
Behrmann, Th., Cand. chem., Petersburger Vorstadt, Luworowstr. 25a, [Riga.
Beilstein, Professor F., technol. Institut in Petersburg.
Beketof, Prof. N., Charkow.
Bell, Dr. Chichester A., 61 Harcourtstr., Dublin.
Belli, L., Laboratorium des Polytechnicum, München.
Bemmelen, Dr. J. M. van, Leiden, Holland.
Bender, Dr. Ph., Fabrikbesitzer, Monzingen bei Kreuznach.
Bender, Dr. R., Apotheker, Coblenz.
Bender, Dr. Carl, Speyer.
Benedict, Dr. Rudolph, Hegelgasse 21, Wien.
Bennemann, Emil, Oberbadgasse 8, Heidelberg.
Bente, Dr. F.
Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig.
Berger, Johannes, Chem. Laborat. des Polytechnicums Zürich.
Bergmann, E., Doos bei Nürnbberg.
Berlien, Dr. E., Finkenstrasse, Altona.
Bernhardi, Dr. R., Chem. Fabrik, Stassfurt.
Bernthsen, Dr. August, Coblenzerstr. 53, Bonn.
Bertels, Dr. G. A., 6 Theaterstr., Riga.
Bertram, Jul., Assistent a. landw.-physiol. Institut, Lindenau b. Leipzig.
Best, Dr. Max, Kaiserslautern in Rhein-Bayern.
Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim.

Beyer, Dr. Al., 166 Boulevard Leopold, Antwerpen.
Bibra, Ernst Freiherr von, Bergstr. 7, Nürnberg.
Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen.
Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz.
Binder, Otto, Hildegardstr. 2/0, München.
Bindschädler, R., Chemiker, Basel.
Binswanger, S., Spitalstr. 23, Erlangen.
Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern).
Birnbaum, Dr. K., Prof., Polytechn. Carlsruhe.
Bittmann, Dr. C., Zuckerfabrik, Züttlingen in Württemberg.
Blaikić, J. Adrian, 9 Palmerston Road, Edinburgh.
Blankenhorn, Ernst, chem.-phys. Laborat. d. Prof. Wiedemann, [Leipzig.
Blankenhorn, Dr. A., Carlsruhe.
Blas, Professor Ch., Löwen (Belgien).
Blatzbecker, Dr. Aug., Bibergasse 3, Frankfurt a. M.
Blochmann, Dr. R., per Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabrik, Offen- [bach a. M.
Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden).
Bodenbender, Dr. H., Direct. der Zuckerfabr., Wasserleben.
Bodewig, Dr. C., Elogius Platz 10, Cöln.
Boedecker, Dr. C., Professor, Göttingen.
Böckmann, Dr. A., Chemiker, Basel.
Böhler, Dr. Otto, Kärnthnerstr. 55, Wien I.
Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt Wien.
Böhme, Theodor, Chemiker, Wittgensdorf bei Chemnitz.
Böhringer, Dr. Ad., Kepplerstr. 26, Stuttgart.
Börnstein, Ernst, stud. chem., Markt 29, Bonn.
Böttger, Professor R., Frankfurt a. M.
Böttinger, Dr. Carl, Chemisches Laboratorium, Bonn.
Boguski, Joseph von, Chem. Univers.-Laboratorium, St. Petersburg.
Bohlen, W. F. A., pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Cité Lafayette, [Lyon.
Bolas, Th., Stanley House, Turnham Green, London.
Bolle, Johann, Leiter des Versuchs-Station, Görz.
Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Stettin.
Bolton, Dr. C., Columbia College, New-York.
Bonière, Alb., 18 Rue de la Brasserie, Havre, Frankreich.
Bonné, Dr. Julius, Winkel a. Rhein
Born, Dr. Osc., Langestr. 63 part., Stuttgart.
Bornemann, F., Verden an der Aller.
Bornemann, Wilh., Neckarstr. A 9, Tübingen.
Bornträger, B., Fabrikant, Osterode am Harz.
Borodin, A., Professor a. d. med.-chir. Akademie, Petersburg.
Bosscha, J., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Bosse, Aug., Director der Zuckerfabrik Weissenfels.
Bowen, Hy. C., 238 East 49th Str., New-York.

Bräuniger, Wilh., Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Brakebusch, Dr. H., Besitzer d. Dr. Sonder'schen Apotheke i. Hambrg.
Brand, Jos., Chem. Laboratorium des Polytechnic. München.
Brandenburg, Rud., École de Pharm., Place du Tunnel 8, Lausanne.
Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren.
Braun, Dr. F., Weststr. 89 part, Leipzig.
Braun, R., Chemiker, adr. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.
Braunstein, J., Zuckerfabrik, Czersk bei Grujec, via Warschau.
Bredt, Dr. Paul, pr. Adr. Otto Bredt & Co., Barmen.
Breidtenbach, Herrm., Fabrikbesitzer, Ehrenfeld bei Cöln.
Brenken, Dr. O., Königstr. 2b, Cöln.
Brimmer, Dr. Carl, Agric.-chem. Versuchs-Station, Münster.
Broglie, A., Stud. chem., Zähringerstr. 28, Carlsruhe.
Brouwer, Rz. Dr. P., Lehrer d. Chemie a. d. höheren Bürgerschule, [Deventer.
Brown, Horace J., Highstr., Burton on Trent.
Brown, Fr., 83 Adelaide Road, Haverstock Hill, London.
Brown, A. Crum, Professor, Universität, Edinburgh.
Brückner, Dr. A., Rothestr. 23, Göttingen.
Brügelmann, G., Hofgartenstr. 1, Düsseldorf.
Brühl, Dr. Jul. W., Privat-Docent u. Assistent a. Polytechnicum Aachen
Brüning, Dr. A., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Brunbauer, Jos., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Brunck, Dr. H., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock.
Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Villamont 6, Lausanne.
Brunner, Jos. C. A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Bruylants, Gustav, Univers.-Laboratorium, Löwen.
Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh.
Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. höher. Bürgerschule, Bremen.
Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsch. Oberrealschule zu Graz.
Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München.
Büchner, Dr. Ernst W., Pfungstadt bei Darmstadt.
Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik [Lytsche, St. Petersburg.
Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen.
Bullock, John Lloyd, 3 Hannoverstr., London W.
Bum, Heinr., stud. chem., technische Hochschule, Brünn.
Bunge, Dr. Gust., Docent der Physiologie, pr. Adr. Prof. emer. Dr. Alex. von Bunge, Dorpat.
Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, München.
Burg, Dr. E. A. van der, Leuwarden, Holland.
Burghard, Dr. Aug., pr. Adr. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigs- [hafen.
Buri, Dr., Schiffleutstaden 40, Strassburg, Els.
Burr, E. C., 617 Clay Street, San Francisco (Californien).

Busse, Ernst, Assistent am Chem. Laborat. d. Polytechn., Hannover.
Cabot jr., S., 11 Park Square, Boston, Mass.
Carbach, Dr. A., Judengasse 20, Coblenz.
Carl, Friedrich, Assistent, Polytechnicum, München.
Carnelley, Thomas, Fern Lea, Fallowfield, Manchester.
Carstanjen, Dr., Professor, Sidonienstr. 5, Leipzig.
Cartmell, Roland, Burton on Trent.
Caspary, Dr., Düren.
Caventon, E., 51b rue St. Anne, Paris.
Chambon, Dr. Ed., Jena.
Chandler, E. F., School of Mines, corn. 49th Str. & 4th Ave, New-York.
Chattopádhyáy, Aghornàth (aus Calcutta), 6 Gardeners Crescent, Edinburgh.
Chojnacki, Dr. K., Troitzkij Pereulok 26, Wohn. 12, St. Petersburg.
Christel, G., Apotheker, Lippstadt (Westphalen).
Christenn, Gust., Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Christomanos, A., Professor, Universität, Athen.
Christopher, George, University College, London W.C.
Cillis, Peter, adr. Cillis & Co, Karlsruhe.
Claësson, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund.
Claisen, Dr. B., bei Höning, 91 Meckenheimerstr., Bonn.
Clarke, J. W., University, Cincinnati, Ohio.
Classen, Dr. A., Polytechnicum, Aachen.
Claus, Dr. A., Professor an der Universität, Freiburg (Breisgau).
Clausnizer, F., Chem. Laboratorium des Polytechn., München.
Cleminshaw, E., Belvidere, London S.E.
Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. G. C. Zimmer in Mannheim.
Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. R.
Clemm, Dr. Conr., Promenadenstr., Darmstadt.
Clercq, D. de, Rapenburg, Leiden, Holland.
Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris.
Cleve, Dr. P. F., Professor an der Universität Upsala.
Clowes, Frank, 29 Eden Grove, Holloway, London N.
Cohen, Dr. E., Docent, Univers.-Laborat., Heidelberg.
Cohen, Dr. J., Fabrikdirector, Keizersgracht RR. 188, Amsterdam.
Cole, Granville, 12 Thalstr., Freiburg (Breisgau).
Collmann, Apotheker, Gellnhausen (Hessen-Nassau).
Conrad, Dr. M., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, Aux Baumettes, Nice, Alpes maritimes, France.
Coray, Dr. Balthasar, Chemiker in d. Chem. Fabrik, Oravicza i. Banat.
Cossa, Dr. Alph., Direttore della Stazione sperimentale d'Agricoltura, Torino (Italia).
Councler, Constantin, Laborator. des Prof. Wiedemann, Leipzig.

Cournault, A., Brnnswick Villas 3, Kew Bridge, London W.
Couvée, Dr. J. J., Breda, Holland.
Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mockan bei Leipzig.
Cronander, Dr. A. W., Docent an der Universität, Upsala.
Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden).
Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C.
Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg.
Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen.
Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C.
Daube, Dr., Actien-Gesellsch. f. Theerindnstrie, Braunscbweig.
Dawson, Dan., Milnesbridge, Huddersfield, England.
Debus, Dr. H., Professor a. Guys Hospital, London.
Dechend, Dr. F. von, Poppelsdorfer Alle 94, Bonn.
Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich.
Dehn, Dr. Fr., Actien-Zuckerfabrik, Söllingen bei Jerxheim.
De La Rue, Dr. Warren, F. R. S., 110 Bnnhill Row, London E. C.
Dellingbausen, Baron N. von, Gut Kattintack, bei Katbarinen, Station der Baltisch. Eisenbahn.
Delitsch, Gottfr., Cbemist, care of T. & H. Smitb & Co., 21 Duke St., Edinburgh.
Demel, Wladimir, Assistent der techniscben Hochschule, Techniker-strasse 13, Wien IV.
Demole, Dr. E., Chimiste, Vevey.
Diehl, Dr. C., adr. K. Oehler, Offenbacb.
Diebl, Dr. Oscar, 17 Lüperzenderstr., M. Gladbach.
Diepenbroick, Dr. W. von, Zuckerfabrik Greussen i. Thür.
Dietrich, Georg, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Lndwigshafen a. R.
Dittler, Dr. G. Aug., Dornbolzhausen bei Homburg v. d. H.
Dittmann, G., Lange Gasse 7, Breslau.
Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow.
Dohme, Ferdinand, Chemiker, Kl. Wieden bei Rinteln a. W.
Domac, Julius, Universitäts-Laboratorium, Wien.
Domeyer, Albert, 47 Basinghall Str., London.
Donath, Dr. Julius, Chem. Laborat. des Polytechn. Gratz.
Doremus, Dr. Cb. A., 70 Union Place, New-York.
Dorn, Dr. Johannes, 30 Seestr., Stnttgart.
Dorn, Ludwig, Univers.-Laboratorinm, Tübingen.
Dorp, Dr. W. A. van, Singel 248, Amsterdam.
Dörrenberg, Dr. O., Betriebs-Director d. Cbem. Industrie, Scbalke i. W.
Doyer sen., J. W, Hoogewoerd, Leiden.
Drebes, Franz, Univ.-Laboratorium, Greifswald.
Drecbsel, Dr. E., Physiologisches Institut, Leipzig.
Drebschmidt, Heinr, pr. Adr. Vorster & Grüneberg, Kalk b. Cöln a.R.
Driessen, Paul, Technicnm, Frankenberg in Sachsen.
Droncke, Dr. F., Bockenbeim bei Frankfurt a. M.

Dubois, Ed., Répétitor an der Ingenieurschule, Gent.
Dunklenberg, R., adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Dupré, A., Chemiker, Kalk bei Cöln a. R.
Dupré, Dr. Aug., Professor, Westminster Hospital, London.
Dupré, Felix, Directeur de l'usine de Thomas Frères, Neuville sur Saône.
Dürse, M., Fabrikbesitzer, Magdeburg.
Durrwell, Eugen, Chemiker bei Herrn Carrey, Saida, Prov. Oran, Algier.
Duve, Dr. A., Adler-Apotheke, Metz.
Dyckenhoff, Carl, stud. chem., 53 Meckenheimerstr., Bonn.
Eaton, Miss Maria S., Lehrerin d. Naturw., Wellesley-College, Wellesley, Mass.
Ebell, Dr. Paul, Assistent am techn. Laboratorium, Braunschweig.
Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld.
Ebert, Dr. Robert, Staats-Apotheke, Bern.
Eberwein, A., pr. Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Ebrard, Rud., Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Ebstein, Professor W., Göttingen.
Edzardi, Conrad, Grenzstr. 3, Leipzig-Reudnitz.
Eghis, A., adr. B. Eghis Wwe. & Söhne, Odessa.
Egli, Friedr., Neumarkt 23, Zürich.
Egli, Walter, Assistent a. chem. techn. Laborator. d. Polytechnicum, Zürich.
Egyleti, Joh., Pharmaceut, Chem. Laboratorium, Pesth.
Ehrhardt, Dr. W., Assistent am Univers.-Laboratorium, Heidelberg.
Ehrlich, Dr. L., Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.
Eisenlohr, H., Chemiker bei C. F. Böhringer, Mannheim.
Eissfeldt, Dr. H., Director der Zuckerfabrik, Schladen, Hannover.
Eitner, Wilh., Director der Versuchs-Station für Leder-Industrie, Gumpendorferstr. 89, Wien VI.
Ekstrand, Dr G. Å., Docent der Universität Upsala.
Elb, Fabrikbesitzer, Blasewitz bei Dresden.
Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf.
Emde, Dr. B., Physical. Institut, Freiburg i. Br.
Emmerling, Dr. A., adr. Magius, Holstenstr. 8, Kiel.
Emmerling, Dr. Oscar, Bendeleben bei Frankenhausen i. Thür.
Engelbrecht, Dr., Assistent am Universitäts-Laboratorium, Kiel.
Engelhorn, Friedr. stud., Broglieplatz 3, Strassburg i. E.
Engler, Dr. C., Prof. am Polytechnicum, 119 Kriegsstr., Carlsruhe.
Erbslöh, C. Hugo, Düsseldorf.
Erdmann, Dr. C. G., Fabrikant, adr. Erdmann & Jacoby, Altona.
Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Ottensen.
Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München.
Ernst, Dr. Theob., Bremen.
Esenbeck, Ed., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Kitzingen.
Espenschied, Dr. R., Fabrikbesitzer, St. Goar.
Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III.

Fabian, Dr. C., Duisburg.
Fabiny, Dr. Rud., Laborator. des Prof. Baeyer, München.
Farries, Th., F. C. S., 16 Colemanstr., London E. C.
Fassbender, Gottfr., Godesberg bei Bonn.
Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stuppach bei Gloggnitz, Nied.-Oest.
Faust, Dr. Aug., Göttingen.
Fehling, H. von, Geh. Rath, Stuttgart.
Felbermeyer, Dr. Felix, verlängerte Ludwigstr., Worms a. Rh.
Feldmann, Dr., Bremen.
Fellinger, Dr. R., Derendorf bei Düsseldorf.
Fels, Julius, Wiener-Neustadt.
Felten, F. W., per Adr. Joh. Ch. Leye, Bochum.
Ferguson, John, Professor, University, Glasgow.
Fiedler, Dr. H., Oberlehrer, Klosterstr. 33, Breslau.
Field, Alfr. W., Cambridge, Mass. U. S. A.
Field, Charles L., (Hither Green Lodge) Lewisham, Kent, England.
Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua.
Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg).
Fischer, Dr. E., Chem. Laborat. der Akademie, Strassburg i. E.
Fischer, Max, Adjunct am Lyceum, Strassburg i. E.
Fischer, Eugen, Silberburgstr. 95, Stuttgart.
Fischer, Fr., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Fischer, Heinrich, Assistent am Polytechnicum, Wien.
Fischer, Dr. O., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.
Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover.
Fisher, W. W., University Museum, Oxford.
Fittica, Dr. F., Assistent am Chem. Institut d. Universität, Marburg.
Fittig, Dr. R., Prof., Universität Strassburg i. E.
Fitz, Dr. Alb., Blau Wolkengasse 22. Strassburg i. Els.
Fleischer, Dr. A., Prof., Univers. Klausenburg (Siebenbürgen).
Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz.
Flight, Dr. W., British Museum, London.
Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg, Els.
Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand.
Forster, Dr. Arthur, Assistent am chem. Laborat. d. Polytechnic., Hospitalstr. 6, Dresden — Neustadt.
Forster, Fr., Assistent a. chem. Laborat. d. Polytechnic., Zürich.
Forster, Karl, Magdalenenstr. 14, Wien.
Förster, B., stud. chem., Neustadt 35, Göttingen.
Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Leiden, Niederlande.
Franck, Herm., Apotheker, Freiburg i. B.
Freese, Dr. C., Gewerbeschule, Bielefeld.

Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden.
Frennd, Dr. A., Prof. am Polytechnicum, Lemberg.
Frey, Dr. J. H., Wintergartenstr. 15, Leipzig.
Friedländer, Dr. S., Proskau.
Friedrich, R., Chemiker, Domstr. 16 III, Würzburg.
Friswell, Richard J., Honorary Secretary of the Photogr. Society, 30 Richmond Crescent, Barnsbury, London N.
Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig.
Fritzsche, Dr. Th. von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a. M.
Fronmüller, C., Chem. Institut, Marbnrg.
Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris.
Fnchs, Alfr., Assistent am Chem. Laborat. der Univers., Warschau.
Fnchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol).
Fnchs, Dr. E., landw. Lehranstalt, Cappeln in Schleswig.
Fudakowski, Dr. H., Eriwanskastr. 4, Warschau.
Fumonze, Dr. V., Faubourg St. Denis 78, Paris.
Gabba, L. R., Istituto tecnico, Mailand.
Gaehtgens, Dr. Carl, Prof., Louisenstr., Rostock.
Gänge, Dr. Christ., Physiolog. Laboratorium, Jena.
Gaess, Franz, stud. chem., Kaiserstr., Freiburg i. Br.
Gaidnei, John, 3 Hannoverstr., London W.
Gans, Dr. L., Fraukfurt a. M.
Gans, Wilh., Director der Chemischen Fabrik Persson, Hölsingborg, [Schweden.
Gantler, Fr., Assistent, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Gauhe, Dr. Fr., adr. Hoesterey & Gauhe in Eitorf an der Sieg.
Gawalovski, A., Techn.-analyt. Labor. für Montan-, Zucker-Industrie und Landwirthschaft, Prag.
Gebhard, F., Chem. Institut der Universität, Strassburg i. E.
Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden.
Geilinger, Joh., Chemiker, adr. Gebr. Geilinger, Winterthur, Schweiz.
Geissler, Dr. H., Bonn.
Gerber, Dr. N., Thun, Schweiz.
Gerichten, Dr. von, Erlangen.
Gerlach, Dr. G. Th., Kalk bei Cöln.
Gerland, Dr. B. W., Macclesfield (England).
Gerlich, Gust., Südstr. 15, Braunschweig.
Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein.
Gerstl, R., University College, London W. C.
Genther, Anton, Professor, Universität Jena.
Giessler, H., Lehrer d. Chemie a. d. Baugewerbschule, Stuttgart.
Gilbert, Dr., Baumwallstr. 14, Hamburg.
Gill, C. H., F. C. S., King Henrys Road, Regents Park, London N. W.
Gillmer, Dr. L., Höchst a. M.
Gintl, Dr. Wilh., Professor am deutschen Polytechnicum, Prag.

Girard, Ch., 21 Rue des Écoles, Paris.
Girtanner, C. Ferd., Gewerbehof, St. Gallen.
Gladstone, Dr. J. H., F. R. S., 17 Pembridge Square, London.
Glaser, Dr. C., Anilinfabrik, Ludwigshafen a. R.
Glassner, Dr. Hugo, Bruchsal in Baden.
Glatzel, Dr. Eman., Königl. Gewerbeschule, Breslau.
Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy.
Gnehm, Rob., Assistent am Polytechnicum, Zürich.
Göpner, C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln.
Göring, Th., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Goes, G., Chemiker der Fabrik von E. Merck, Darmstadt.
Goës, Bruno, Chemiker der Fabrik v. Bindschädler & Busch, Basel.
Götte, Joseph, Moskau.
Göttig, Dr. Christian, Bahnhofstr. 6, Offenbach a. M.
Gocht, C., Chemiker (Alizarinfabrik J. Brönner), Frankfurt a. M.
Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien.
Goldberg, Alwin Heinr., Rosenweg 59 II, Dresden — Altstadt.
Goldenberg, Dr. H., Winkel a. Rh.
Goldschmidt, Dr. Guido, Chem. Institut der Universität, Wien.
Goppelsröder, Dr. F., Prof., Dir. d. école de chimie in Mülhausen Els.
Gorup-Besanez, Dr. F. von, Prof., Universität, Erlangen.
Goslich, Dr., Züllchow bei Stettin.
Grabowski, Dr. Julian, Doc. a. d. Univers., Koralnickastr. 6, Lemberg.
Gradmann, Arnold, Analyt. Laboratorium d. Polytechnicum, Zürich.
Graebe, Dr. C., Professor, Universität, Königsberg i. Pr.
Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Gostreestr., Hannover.
Graham, Charles, D. Sc. London, University College, London W. C.
Gramp, Friedr., Industrieschule, Nürnberg.
Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry, 147 Upperstr., Islington, London.
Greif, Ernst, Laurenburg (Nassau).
Greiff, Dr., Cöln a. R.
Grete, E. A., Assistent, Chem. Labor., Josephstadt VIII., Landongasse 17, Wien.
Griess, P., F. R. S., Burton on Trent.
Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern.
Groshans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam.
Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass).
Grothe, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig.
Groves, Ch. E., 80. Upper Kennington Lane, London S. E.
Grube, L., stud. chem., Gronerthorstr. 8, Göttingen.
Grubenmann, U., Prof., Cantonschule, Frauenfeld (Canton Thurgau).
Grüneberg, Dr. H., Fabrikbesitzer, Kalk bei Cöln.
Grüner, Dr. Rob., Apotheker, Kirchengasse 68, Wien — Hernals.
Gruenzweig, Dr. C., Marienberg bei Bensheim.

Guckelberger, Dr., Ringkuhl bei Cassel.
Gunning, Dr. J. W., Prof., Athenäum Illustre, Amsterdam.
Gürke, O., Assistent a. chem. Univ.-Labor., Besselstr. 3, Königberg i. Pr.
Güttler, Dr. Carl, von der Tannstr. 8 III., München.
Gundelach, Dr. Carl, Fabrikdirector, Mannheim.
Haarhaus, Dr. A., adr. G. B. Rossbach, Barmen.
Haarmann, Dr. W., Holzminden a. d. Weser.
Haas, Th., Professor, Badische Anilin- und Sodafabrik, Stuttgart.
Haass, Dr. Gottfr., Hildegardstr. 8½, München II.
Habermann, Dr. J., Professor d. techn. Hochschnle, Brünn.
Habirshaw, Wm. M., 36 New Street, New York.
Haen, Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List bei Hannover.
Haesselbarth, Dr. Paul, Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.
Haffter, H., Apotheker, Weinfelden, Schweiz.
Hain, Fz., Freudenthal, Oest.-Schlesien.
Halenke, Dr. A., Vorstand d. ldw. Vers.-Station, Ludwigstr. 13, Speyer.
Hallmann, Franz, pr. Adr. D. Kamphius, Diezerpoort holk Thorbeckegracht, Zwolle (Holland).
Hallock, Edw. J., corn. 49th Str. & 4th Ave., New-York.
Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala.
Hammerbacher, Dr. Friedr., Jacobstr. 1000b, Nürnberg.
Hammerschlag, W., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hänlein, Friedr., Apotheker „zum Stern“, Fürth bei Nürnberg.
Harcourt, A. Vernon, Prof., F. R. S., Christchurch College, Oxford.
Harder, Dr. H., Ohra bei Danzig.
Hardtmuth, F. v., Einj. Freiw. b. Pionier-Reg., Klosterneuburg b. Wien.
Harpe, Charles de la, 2 Rue Beau-Séjour, Lausanne.
Hartley, Walther Noël, Kings College, London.
Hartwig, Dr. F. C., Windecken bei Hanan.
Hasenbach, Dr. W., Heufeld bei Rosenhain (Bayern).
Hasenclever, R., Betriebs-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen.
Hansamann, Oscar, 6 Spalen Vorstadt, Basel.
Hanser, Dr. Th., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hänssermann, Dr. Carl, Augustenstr. 40, part, Stuttgart.
Haussknecht, Dr. O., Lehrer a. d. Prov.-Gewerbeschule, Gleiwitz.
Haydu, Dr. Julius, Prof., Realschulgebäude, Gross-Wardein, Ungarn.
Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Speyer.
Heerwagen, A., Wnnsiedel.
Heiden, Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz.
Heidenhain, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau.
Heidenreich, Emil, Chemiker, Eitorf bei Cöln.
Heinrich, Otto, Adjunct, Braubach a. Rh.
Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock.

Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, [Meissen.
Helbing, Dr. Carl, Maximilianstr. 5, München.
Held, Dr. W., pr. Adr. Herrn Schöller, Opladen i. Rheinpr.
Hell, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Seestr. 22 II., Stuttgart.
Hellriegel, Professor, Bernburg.
Helms, Dr. A., Vogelsaue 10, Elberfeld.
Hemilian, Dr. Valerius, Chem. Lab. d. Universität, St. Petersburg.
Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg.
Hempel, Walther, Ammonstr. 4. 1 Tr., Dresden.
Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha.
Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen.
Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag.
Henking, Dr. Ernst, adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Henninger, Arth., Préparateur à la Faculté de médecine à Paris.
Henry, Professor L., Löwen (Belgien).
Hensgen, Carl, Assistent, Waldhornstr. 31, Carlsruhe.
Hensolt, Ludw., Assistent d. landw. Versuchs-Station, Friedhofsweg 5 I, [Rostock.
Henze, Ferd., Direct. d. Schles. Sprengstoff-Fabrik, Alt-Berun Ob.-Schl.
Hepp, Dr. E., Assistent am Universitäts-Laboratorium, München.
Hepp, P., stud. chem., Kalbsgasse 10, Strassburg i. Els.
Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen.
Hermann, Dr. H., Fabrikbesitzer, Schönebeck bei Magdeburg.
Hermes, Ferd., Ditton Hall near Warrington, England.
Herrmann, Dr. Felix, Landw. Institut d. Universität, Heidelberg.
Hess, Dr. Ad., Hungen, Oberhessen.
Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart.
Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.
Heumann, Dr. Carl, Privat-Docent am Polytechnicum, Darmstadt.
Heusinger von Waldegg, Dr., Wetzlar.
Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer d. Chemie, Neumarkt, Ob.-Pfalz.
Heymer, Theodor, Stud. chem., Markt 32, Bonn.
Higgin, J., Fabrikbesitzer, Gaythorn, little Peterstreet, Manchester.
Hildebrand, C., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover.
Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen.
Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück.
Hill, Hy. B., Cambridge, Mass. U. S. A.
Hillebrand, Dr. W. F., Universitäts-Laboratorium, Strassburg i. E.
Hills, Walter, 338 Oxford Str., London W.
Himmelsbach, B., stud. chem., Oberweier, Station Friesenheim in [Baden.
Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik, [Moscau.
Hintzmann, Dr. E., Malchin.
Hittorf, W., Professor, Münster i. W.
Hobrecker, F., Hamm i. Westf.
Hock, A., Stud. phil., Schiltigheim bei Strassburg i. Els.

Hodgkinson, W. R., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
Hönig, Max, Assistent am chem. Laboratorium der technissben Hochschule, Brünn.
Hoedt, Dr., Oberlehrer, Crefeld.
Hoepfner, Th., Dirigent der Zuckerfabrik in Dormagen bei Cöln.
Hoermann, J. von, Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Hoeufft, J. A., Amsterdam.
Hofmann, Dr. P. W., pr. Adr. Saame & Co., Ludwigshafen a. Rh.
Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium, Karlsgasse 48, Prag.
t'Hoff, Dr. J. H. van, Haringoliet, Rotterdam.
Hoffmann, Dr. E., Apotheker, Kandel i. Rheinpfalz.
Hoffmann, Otto, Nürnbergerstr. 9 I, Leipzig.
Hoffmann, Dr. A., adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen.
Hoffmann, Carl, Oppenheim bei Mainz.
Hoffmann, Dr. Carl, Leonhardstr. 112, Gratz.
Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg bei Bensheim.
Hoffmeister, Dr. W., Insterburg.
Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück.
Homann, Dr. Wm., Zuckerfabrik, Wasserleben.
Homeyer, Dr. J., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg.
Hornberger, Dr. Rich., Kuschen, Reg.-Bez. Posen.
Hornig, Dr., Regierungsrath, Prof. Hauptstr. 9, Wien.
Hornung, F., stud. chem., Univ.-Laborat. des Prof. Kolbe, Waisenhausstr. 29, Leipzig.
Horstmann, Dr., Professor, Heidelberg.
Hoster, Dr. F., Fabrikbesitzer, Selnau-Zürich.
Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Rehmsdorf bei Zeitz.
Hübner, Dr. H., Prof., Göttingen.
Hübner, Dr. Th., Flensburg.
Hüfner, Dr. G., Prof., Schloss-Laboratorium, Tübingen.
Hufschmidt, Friedrich, Vogelsau bei Elberfeld.
Huggenberg, Dr. Carl, Winterthur.
Hulwa, Dr., Paradiesgasse, Breslau.
Humphrey, Henry C., 113 Walnutstr., Philadelphia, Pa.
Humpidge, Th. S., Theaterstr. 9, Heidelberg.
Hunaeus, P., stud. chem., 142 Meckenheimerstr., Bonn.
Huppert, Dr. H., Professor der med. Chemie, Inselgasse 13, Prag.
Husemann, Dr. A., Rennweg 55, Meran (Tirol).
Hüttmann, Herm., Schellingstr. 13 II. rechts, München.
Jackson, Charles L., 17 Follenstr., Cambridge, Mass. U. S. A.
Jacobsen, Dr. Oscar, Prof., Rostock.
Jaffé, Prof. Dr. Max, Königsberg i. Pr.

Jäger, Dr. J. H., Brunngasse 29 I, Bern.
Jaeger, C., per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Jaeger, Dr. E., pr. Adresse C. Jäger, Barmen.
Jaeger, R. E., Barmen.
Jahn, Dr. H., pr. Adr. Madame Hydi, Athen-Néapolis.
Jais, Jos., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Janecek, Dr. Gust., Chem. Universitäts-Institut, Wien.
Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen.
Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen.
Janowsky, J. V., Professor a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen.
Jármay, G., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, Zürich.
Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 1, Pest.
Jehn, Dr. C., Geseke (Westphalen).
Jennes, J. H., 107 Nieuve Ryn, Leiden.
Jenssen, Dr. Fr., Schlebusch bei Mülheim a. Rh.
Ihle, Rud., Stud. chem., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.
Jobelmann, E., Apotheker, Altenbruch bei Stade.
Jobst, J., Firma Friedr. Jobst, Stuttgart.
Jolin, Dr. Severin, Docent a. d. Universität, Upsala.
Jörgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen.
Jüdell, Dr. Gust., Erlangen.
Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U. S. A.
Juncker, Director, Saarau (Schlesien).
Jung, M., Büchel 52, Aachen.
Juvalta, N., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kachel, Dr. E., per Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Kachel, Paul, Apotheker, Reutlingen i. Württemb.
Kachler, Dr. J., Chem. Univ.-Laborator., Wasagasse 9, Wien IX.
Kaestner, O., Chemiker, Hann. Münden.
Kahlbaum, Georg, stud. chem., Laborator. in Bernouillianum, Basel.
Kallab, F. V., per Adr. Schafwollwaarenfabrik Wiese, Station Freudenthal i. Oestr. Schl.
Kalaschnikow, Constantin, Assistent a. technol. Instit., St. Petersburg.
Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biberich bei Wiesbaden.
Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg.
Käsewieter, Wilh., Villa Dannenbaum, Harzburg in Braunschweig.
Kast, E., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kaysser, Adolf, Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.
Kehlstadt, Albert, Chem. Laboratorium d. Polytechnic., München.
Keil, Dr. A., Fleischerplatz 1, Leipzig.
Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Bonn.
Kelbe, Dr. W., Assistent a. Polytechnicum, Waldhornstr. 6, Carlsruhe.
Kellner, Dr. W., Royal Arsenal, Woolwich (England).

Kemper, Dr. Rud., Bissendorf bei Osnabrück.
Kern, Alfred, adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Kerstein, Dr. E., pr. Adr. Frau Director Kerstein, Altenbergerstr. 18, Cöln a. Rh.
Kessel, Dr. Friedr., per Adr. J. Tombrinck, Leiden.
Kessler, Dr., Gewerbschuldirector, Bochum.
Keussler, Ed., Chemiker, Dorpat.
Kiliani, H., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kimich, C., pr. Adr. Professor Häfeli, Neue Plattenstr. 12, Zürich.
Kinch, Edward, Agricultural College, Home Department, Tokio (Japan).
Kind, Adolph, adr. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Kind, Dr. M., Emilienstr. 26, Leipzig.
King, A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kingzett, Charles Th., 1 Victoriastr., Westminster, London.
Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Ober-Ingelheim bei Mainz.
Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa.
Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Univ.-Laboratorium, Bonn.
Kloss, Dr. E., Auguststr. 15, Bernburg.
Klusemann, O., Chemiker, Gmunden, Ober-Oesterr.
Knapp, Fr., Professor, Braunschweig.
Knobloch, W., Fabrikdirector, Warschau.
Knösel, Theod., Papierstoff-Fabrik, Alt-Damm.
Knop, Professor W., Leipzig.
Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover.
Kober, Werner, Soemmerda.
Koch, J., pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel.
Kochendörffer, B., Chem. Institut d. Univ. Strassburg i. E.
Köhler, Hippolyt, Steinstr. 10, Carlsruhe.
Köhler, Dr. Fr., Anilinfarbenfabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Kohlmann, Benno, Johannis-Apotheke, Leipzig.
König, Alfred, Assistent a. d. landw. Versuchs-Station, 296 Rue de Notre Dame, Gembloux (Belgien).
König, Dr. J., Director der agricultur-chem. Versuchsstation, Münster.
Koenig, Dr., adr. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.
Königs, Dr. W., Chem. Laborat. des Polytechnicum, München.
Koninck, L. de, Professor, Universität, Lüttich.
Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau).
Könyöki, A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
Kopfer, Ferd., Mannheim.
Kopp, Dr. Ad., Apotheker, Wasselnheim i. Els.
Kopp, Eduard, Chemiker, Dornach i. E.
Körner, H., Chem. Laborator. d. Poytechnicum, München.
Körner, Professor Dr., Mailand.
Krafft, Dr. Friedr., Bernouillianum, Basel.

Krafft, O., Chem. Iustitut d. Universität, Strassburg i. E.
Kramers, Dr. G., Laboratorium d. Polyt. Schule, Delft (Holland).
Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., Jersey City, N. Jersey.
Kraut, Dr. K., Professor, Marienstr. 28, Hannover.
Krecke, Dr. O., per Adr. Locomotivführer Mahn, Kalk bei Deutz.
Kreiss, A., 16 Rue de l'Ail, Strassburg i. E.
Kreitmair, Dr. Bened., Assistent der landw. Central-Versuchsstation, Louisenstr. 46, München.
Krell, G., Brochhausen bei Arnsberg i. W.
Kremer, Dr. A., Nippes bei Cöln.
Kressner, M. G., stud. chem., Univ.-Laboratorium, Würzburg.
Kreussler, Dr. U., Poppelsdorf bei Bonn.
Krinos, G., stud. ph., Freie Str. 24, Hottingen — Zürich.
Krocker, Professor Dr., Proskau.
Kross, Johann, Apotheker, Husum.
Krukenberg, Friedrich, Stud. chem., Metzgerstr. 11, Strassburg i. E.
Krüger, Dr. Friedr., Maiukur bei Frankfurt a. Main.
Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden.
Küchler, L., pr. Adr. H. Tillmann, Chem. Fabrik, Crefeld.
Kuhlberg, Dr. A., Rasjesschoja-Str., Haus 11, Quart. 11, Petersburg.
Kuhlmann, F., Fabrikdirector, Lille.
Kühn, Dr. G., Dirigent d. Vers.-Station, Möckern b. Leipzig.
Kühne, W., Hofrath u. Professor, Univers. Heidelberg.
Kühnemann, Dr. G., Dresden.
Kühtze, Dr. E., Apotheker, Gevelsberg in Westf.
Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien).
Kümmel, F., Apotheker, Sagan.
Kunkel, Dr. Jos. Adam, Privat-Docent, Univ.-Laborator., Würzburg.
Kurbatow, Apollo, Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.
Kurtz, Dr. K. M., Professor am Gymnasium, Ellwangen.
Küsel, Wilhelm, Chemiker der Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt.
Kussmaul, Karl, Chemiker, Lange Gasse 33, Basel.
Kyll, Th., Chemiker und Stadtverordneter, Paulstr. 21, Köln a. R.
Kypke, Dr. O., Chemiker, rue nationale 190, Lille.
Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel.
Lagermark, Prof. Dr., Universität, Charkow.
Lahrmann, Dr. Otto, Gr. Bergstr. 129, Altona.
Laiblin, Richard, stud. chem., Poppelsdorf 18, Bonn.
Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig.
Landolt, Dr. A., Assistent am Univ.-Laborator., Strassburg i. E.
Landolt, Professor H., Polytechnicum, Aachen.
Lange, Dr. Heinrich, Lehrer a. d. Gewerbeschule, Ring 23 III, Liegnitz.
Langer, Professor Theod., Mödling bei Wien.

Laubenheimer, Dr. A., Assistent, Giessen.
Laupheimer, Jul., Chemiker d. Düngerfabrik Michel, Lederer & Co., Ludwigshafen a. Rh.
Lantsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg,
Le Bel, A., Préparateur de chimie, 12 Rue de l'Odeon, Paris.
Lecco, Dr. Marco T., per Adr. K. Oehler, Offenbach a. Main.
Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A.
Lehmann, Joh., Apotheker, Rendsburg.
Lehmann, Dr. J., Professor am Polytechnicum, München.
Lehner, Fried., Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland).
Lenz, Prof. Leopold, Iglau.
Leo, Hans, 3 Erste Fährgasse, Bonn.
Leonhard, L., Chemiker, Jettenbach i. d. Rheinpfalz.
Leonhardt, A., Firma Gans & Leonhardt, Mainkur, Frankfurt a. M.
Lepel, Franz von, Assistent an der landw. Akademie Poppelsdorf, 140 Meckenheimerstr., Bonn.
Leppert, W., 29 Solec-Str., Warschau.
Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov.
Letny, Alex., Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.
Letts, E. A., University-Laboratory, Edinburgh.
Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln.
Leupold, Ad., Arnstadt in Thüringen.
Leverkus jr., C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln.
Ley, N., Professor a. Landw. Institut, Nowa Alexandria b. Warschau.
Lieben, Dr. A., Professor a. d. Universität, Wasagasse 9, Wien IX.
Liebermeister, Dr., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen).
Liebig, M., Letmathe bei Iserlohn.
Liechti, Louis, Director d. Baumwollfärberei u. Druckerei von Egg, Ziegler, Greuter & Co., Frauenfeld, Cant. Thurgau.
Liechti, Dr. Paul, Prof., Cantonschule, Aarau.
Liepmann, Henry, Univers.-Laborat., Heidelberg.
Lietzenmayer, Otto, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Limpach, Leonh., Apotheker (Chem. Univ.-Laboratorium) Würzburg.
Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald.
Lindt, Dr. Otto, Aarau.
Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., 5 Obstmarkt, Prag.
Lippmann, Dr. Ed., Schwindgasse 3, Wien IV.
List, Dr. E., Königl. Kreis-Gewerbschule, Würzburg.
List, Dr. K., Lehrer an der Provinzial-Gewerbe-Schule, Hagen.
Locher, Johann, Assistent am analyt. Labor. d. Polytechn., Zürich.
Loos, Dr. D. de, Leiden.
Lossen, Dr. W., Professor, Heidelberg.

Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig.
Louis, Ernst, Odeonplatz 1 III, München.
Lozanits, Sima M., Professor an der fürstlichen Hochschule, Belgrad.
Luber, Heinrich, Lehramtsverweser, Gewerbeschule, Rothenburg o.T.
Luboldt, Dr. R., per Adr. Gehe & Co., Dresden.
Lucius, Dr. E., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.
Luck, Dr. E., Höchst a. M.
Lucke, W., Chemiker, Mühlheim a. Rh.
Ludwig, Dr. E., Professor, Vorstand d. Laborat. f. angewandte med. Chemie, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.
Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich.
Lussy, Dr. Robert, pr. Adr. Koechlin, Baumgarten & Co., Lörrach in Baden.
Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen.
Lvow, Michael, Assistent a. chem. Laborat. d Univers., St. Petersburg.
Maag, R., Chimiste chez Mess. F. Nahrath & Co., Genf.
Macalpine, Dr. Th., Castlehead, Paisley (Schottland).
Mc. Hugh, Michael, Sandymount Tritonville road 100, Dublin.
Mac Leod, Prof. Herbert, Coopers Hill near Staines (England).
Macivor, Ralph Waldo Emerson, Lecturer on Chemistry (care of W. J. Clarke, Esqu., 27 Queenstr., Melbourne) Ballard near Melbourne (Victoria).
Mackin, Falkland, 3 Hannoverstr., Lodon W.
Mager, Ernst, Burk'sche Apotheke, Gymnasiumstr., Stuttgart.
Mählmann, Dr., Gross-Linteln in Hannover.
Maly, Dr. Rich., Professor, Vorstand d. Labor. f. allg. Chemie a. d. Hochschule, Gratz.
Mann, Carl, Arnoldshöhe bei Cöln a. Rh.
Marck, Dr. W. von der, Hamm.
Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau.
Märker, Prof. Dr., Halle a. S.
Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Hohe Bleichen 10, Hamburg.
Marquart, Dr. Paul, 5 Untere Carlstr., Cassel.
Marsson, Dr. Th., Greifswald.
Martin, Ludwig, Arnoldische Zuckerfabrik, Gotha.
Martinoff, Alex., Woronzowische Str., Haus Chrustschoff, Moskau.
Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart.
Marzell, J., Greenford Green Works, Harrow (Middlesex).
Mason, Alfr. H. (F. C. S.), President of the Liverp. Chemical Association, 311 Parliamentstr., Liverpool.
Maus, Dr. H., Hirsch-Apotheke, Euskirchen bei Cöln.
Mauthner, Julius, Hegelgasse 8, Wien I.
Mayer, Carl, adr. Durand & Huguenin, Basel.
Mayrhofer, Jos., Assistent, K. K. techn. Hochschule, Graz, Steiermark.
Mazurowska, Fräul. Maria, 13 Bednarska-Str., Warschau.

Medicus, Dr. Ludwig, Chemisches Laboratorium, Würzburg.
Meer, Dr. Edm. ter, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
Meissner, Anton, Chem. Univers.-Laborator., Wien.
Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich.
Mehlis, Theod., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Melikoff, Assistent a. chem. Laborat. d. neurussisch. Univers., Odessa.
Mendelejeff, Professor D., Universität, Petersburg.
Mendins, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg.
Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg.
Meraboff, Ruben, Univers.-Laboratorium, Würzburg.
Merck, Wilh., per Adr. E. Merck, Darmstadt.
Mering, Dr. J. von.
Mertens, K., Leiden.
Mertens, Otto, stud. chem., Sidonienstr. 25 I, Leipzig.
Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen.
Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus Platz 17, Zürich.
Messel, Dr. Rud., Director der chem. Fabrik von Squire, Chapman & Co., Silvertown, Victoria Docks, London E.
Meulen, Dr. B. van der, Sappemeer, Prov. Groningen.
Meusel, Dr. E., Weidenstr. 34, Breslau.
Meyer, G. Friedr., Zuckerfabrik, Moerbeke in Belgien.
Meyer, Dr. E., Köpenick.
Meyer, Dr. E. von, Privatdocent und Assistent am chem. Laborat. des Prof. Kolbe, Waisenhausstr. 29, Leipzig.
Meyer, Dr. Richard, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz.
Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken.
Meyer, Dr. V., Prof. a. Polytechnic., Oberer Hirschgraben 20, Zürich.
Meyer, Dr. Lothar, Professor, Chem. Laborat. d. Univers., Tübingen.
Meyeringh, W., Univers.-Laboratorium, Leiden.
Michaelis, Dr. A., Assistent am Polytechnicum, Carlsruhe.
Michler, Dr. W., Privat-Docent, Polytechn., Zürich.
Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, b. d. Kuhmühle 2, Hamburg.
Miescher, Dr. F., Docent, Basel.
Miller, Dr. Wilh., Privatdoc. a. chem. Institut d. Polytechn., München.
Miller, John, Univers.-Laboratorium, Würzburg.
Mitscherlich, Dr. A., Professor a. d. Forstakademie, Münden.
Mittelmann, stud. chem., Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.
Mixter, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A.
Moffat, A., Detroit, Mich. U. S. A.
Moldenhauer, Dr. A., Rheinstr. 7, Darmstadt.
Moldenhauer, C., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
Moeller, Karl, Stassf. Chem. Fabrik, Stassfurt.
Moeller, Herm., stud. chem., Physiol. Institut, Leipzig.
Mollins, Dr. J. de, Höchst a. M.

Mond, Ludw., Chemiker, Winington Hall, Northwich, Chester, England.
Monnier, D., Professor d. physiol. Chemie, Universität, Genf.
Moore, Dr. Gideon E., Jersey City (New-Jersey), U. S. A.
Moritz, Dr. J., Chausseestr., Haus Weiss, Carlsruhe.
Morgan, Dr. William, 20 Orange-Str., Swansea.
Morgan, Thomas M., 118 Great Union Road, St. Hellier, Jersey (England).
Morris, James, 33 Metzgergasse 1, Strassburg i. E.
Morrison, Rob. M., University, Edinburgh.
Moser, Jul., stud. chem., Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Moss, John, 41 Stansfield Road, Stockwell, London SW.
Moss, Milton, Clausthal am Harz.
Mösslinger, Carl, adr. C. Courtois & Co., Mülhausen (Elsass).
Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum.
Mühlhäuser, Dr. H., adr. J. R. Geigy in Basel.
Müller, G., Wiennenden bei Stuttgart.
Müller, Dr. H., F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C.
Müller, Dr. Friedr. C. G., Lehrer a. d. Realschule I. Ordn., Osnabrück.
Müller, H., Apotheker, Hersfeld.
Müller, Dr. Max, Ostra-Allee 10 II., Dresden.
Müller, Dr. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden.
Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn.
Murdoch, John, 28 Jermyn Street, London.
Mutschler, L., stud. chem., Laborat. für angew. Chemie, Erlangen.
Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen.
Mylius, A., adr. J. R. Geigy, Basel.
Nagel, Dr. R., Elbing.
Nägeli, Dr. Walter, Augustenstr. 8, München.
Napier, A. S., Alderley Edge near Manchester.
Nasse, Dr. med., Professor a. d. Universität Halle a. S.
Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen.
Naunyn, Dr. B., Prof., Königsberg i. Pr.
Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern.
Nendtwich, Dr. C. M., Professor, 3 Baadgasse, Pest.
Nettl, Anton S., technisches Institut, Frankenberg (Sachsen).
Neubauer, Dr. C., Professor, Wiesbaden.
Neugebauer, Dr. Alfons, Chemiker, Chwalkovo bei Kröben, Prov.
Neuhöffer, Georg, stud. chem., Albertstr. 1, Freiburg i. Br.
Nevole, Dr. Milan, Smečkagasse 9, Prag.
Niederist, Gust., Assistent, Chem. Univers.-Laborat., Wien.
Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Admiralitätsstr. 21, Hamburg.
Nienhaus, Casimir, Brandschenkstr. 12, Zürich.

Nietzki, Dr. R., Univers.-Laborat., Leiden.
Nietzsche, Dr. Albr., per Adr. L. Böhler & Sohn, Plauen i. V.
Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala.
Nölting, Dr. Emil, per Adr. Renard, Villet & Bunand, Cité Lafayette, Lyon.
Norblad, Dr. J. A., Chemiker der Porzellan-Fabrik Rörstrand, Stockholm.
Nourney, Otto, Fabrikbesitzer, Gaustr. 42, Barmen.
Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.
Odendall, Dr. Gottfr., Viersen.
Odling, Walter, care of Bass's Brewery, Burton on Trent.
Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M.
Oeser, Dr. Adolph, per Adr. Oesterr. Alizarinfabrik, Gesellschaft Przibram & Co., Königsberg bei Eger in Böhmen.
Olshausen, Dr. O., Bayersche Farbenfabrik, Barmen.
Oppeln Bronikowsky, v., Zuckerfabrik Kremenczuki bei Starokonstantinow, Gouv. Volhynien.
Oppenheim, Franz, 25 Meckenheimerstr., Bonn.
Oppler, Dr. Th., Nürnberg.
Orlowsky, Anton, Assistent a. landw. Institut, Nowa Alexandria, Gouvern. Lublin.
Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien.
Ossikowszky, Dr. Josef, Professor, Univers., Klausenburg (Ungarn).
Osten, Dr. Alfred, Leopoldshall bei Stassfurt.
Osterland, Dr. C., Salzbergen i. Hannover.
Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag.
Ostermeyer, Dr. E., Lörrach i. Baden.
O'Sullivan, Cornelius Patrik, Burton on Trent.
Ott, Ad., Assistent a. Univers.-Laboratorium, München.
Ottmann, J., Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Otto, Rob., Gunzenbach 11, Baden-Baden.
Otto, Dr. R., Professor, Braunschweig.
Otto, Dr. W., Lindenau bei Leipzig.
Oudemans, Dr., Prof. am Polytechnicum, Delft, Holland.
Overbeck, Dr. O., Dortmund.
Pabst, A., Laboratoire de l'école de médecine, Paris.
Palm, Dr. Fr., Weinbergstr. 9, Freienwalde a. O.
Panum, Dr., Professor an der Universität, Kopenhagen.
Passavant, C., Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.
Pattison Muir, M. M., Chemical Laboratory, The Owen's College, Manchester.
Paul, Dr. L., Gasanstalt, Elberfeld.
Pauli, W., Stud. chem., Univers.-Laborat., Göttingen
Pauli, Dr. Th., Director d. chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim.

Pauly, Dr. C., Assistent am Polytechnicum, Braunschweig.
Pauly, Dr. Max, Zuckerfabrik, Straussfurt.
Pavloff, Demetrius, Chem. Laborat. d. Univers., St. Petersburg.
Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer d. höh. Realschule Pinsk, Gouv. Minsk.
Paykull, S W., Jordborningsbolaget, Stockholm.
Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig.
Pebal, Dr. Leop., Professor d. Chemie a. d. Universität, Gratz.
Pedler, Al., Professor of Chemistry, Presidency College, Calcutta E. I.
Peitzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
Perger, H., Ritter von, Emilienstr. 16, Leipzig.
Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow (England).
Perrenoud, Paul, Staats-Apotheke, Bern.
Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz.
Petermann, Dr. A., Director d. landw. Versuchs-Station, Gembloux [(Belgien).
Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M.
Petrieff, W., Techn. Laborat. d. Univers., Odessa.
Pettersson, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala.
Pfaundler, L., Professor der Physik, Innsbruck.
Pfeiffer, R., Ettlingen i. Baden.
Pfuhl, Fritz, cand. phil., Halbdorfstr. 30, Posen.
Philips, Leonard, 489 Heerengracht, Amsterdam.
Piccard, Professor J., Basel.
Pick, Dr. Siegism., Fichtegasse 2, Wien I.
Pieschel, Dr. F., Lindenstr. 12, Stettin.
Pieverling, Lud. v., Univers.-Laboratorium, Erlangen.
Pike, Dr. W. A., 4 The Grove Highgate, London.
Pitman, S. Minot, College Hill near Boston, Mass., U. S. A.
Plaskuda, Dr. H., Paradies-Apotheke, Cöln a. Rh.
Plawski, Anton von, Minsk, Gouvern. Minsk.
Poleck, Professor, Breslau.
Polenske, Dr. Ed., care of Mc. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr., [New-York.
Polstorf, A., Apotheker, Creuznach.
Popoff, Prof., Chem. Laboratorium der Universität, Warschau.
Popp, Dr. Otto, Chininfabrik, Frankfurterstr. 38, Braunschweig.
Post, Dr. Jul., Universitäts-Laboratorium, Göttingen.
Precht, Heinr., Assistent a. Polytechnicum, 23 Marienstr., Hannover.
Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau.
Prevost, Dr. E. W., Queenswood College, near Stockbridge, Hants.
Preyer, Dr. W., Professor, Universität, Jena.
Pribram, Dr Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität, Czernowitz a. P.
Price, John Alfr. Parry, Wheatstr., Brecon, England.
Prinzhorn, A., Chemiker, Continental Caoutchouk- u. Guttapercha-[Co., Hannover.
Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien.

Purgold, Dr. Th. von, Furstatskaja 52, St. Petersburg.
Putz, H., Chem. Labor., Passau.
Raab, Dr. Alfred, Wetzlar.
Rabe, H., stud. chem., Burgstr. 18, Göttingen.
Rad, Dr. von, Maximilianstr. 36 B., Augsburg.
Rademacher, Fabrikbesitzer, Carolinenthal bei Prag.
Radziszewsky, Dr. Br., Prof., Universität, Lemberg.
Raimann, E., Lehrer an der Realschule, Sternberg, Mähren.
Rakowsky, P. v., Chem., Zuckerfabrik Sokolowka per Krizopol, Gouv.
Ramsay, Will., 11 Ashton Terrace, Dowanhill, Glasgow. [Podolien.
Rasenack, Dr. P., Grabow in Mecklenburg.
Rath, Dr. G. vom, Lauersfort bei Crefeld.
Rathke, Dr. B., Professor, Gr. Wallstr. 2, Halle a. S.
Rauch, Otto, Luitpoldstr. 14 I, München.
Raumer, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Raýmann, Bohuslav, laboratoire de l'Ecole de Médicine, Paris.
Rechenberg, C. von, stud. chem., Blücherstr. 33 III, Leipzig.
Reichardt, Dr. E., Professor, Jena.
Reichardt, Dr. H., Dessau.
Reimer, Dr. K., Holzminden.
Reincke, J., stud. chem., Bischofsgasse 1, Bonn.
Reinhardt, Ph., 130 Adlerhof, Winterthur.
Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.
Rellstab, Dr., Kaiserl. Marineschule, Muhliusstr. 93, Kiel.
Remelé, Dr. A., Prof., Neustadt-Eberswalde. [Tottenham, England.
Remmers, Dr. Ludw., The Rivers Protection & Sewage Works,
Remsen, Dr. Ira, Prof., Johns Hopkins University, Baltimore, Md.
Renesse, Dr. J. J. van, Wageningen, Holland.
Retschy, Dr. G., Ilten bei Lehrte.
Retschy, Dr. Herm., adr. Stackmann & Retschy, Lehrte (Hannover).
Rettberg, Apotheker, Gr. Schneen bei Friedberg bei Göttingen.
Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève.
Reychler, Albert, St. Nicolas, Prov. Flandern (Belgien).
Reymann, Dr. Siegbert, pr. Adr. Rittmeister Reymann, Oppeln.
Rhien, Ferd., Professor an der Industrieschule, Kaiserslautern.
Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Linz a. Rhein.
Richter, C., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik) Elberfeld.
Richter, K., Chem. Laboratorium d. Polytechnicums, München.
Richter, V. von, Professor, Zwingerplatz 3, Breslau.
Riemerschmid, H., Maximilianstr. 37, München.
Riese, Dr. F., Kuttenhofweg 23, Frankfurt a. M.
Riess, Dr. Joh., Augustinergasse 13, Heidelberg.
Rieth, Dr. R., Universität, Bonn.
Rietschel, Georg, Chemiker, Alaunstr. 82 I, Dresden.

Riggs, G. W., Care of Professor W. B. Potter, Washington University, St. Louis, Mo., U. St. A.
Rik, Gusztáv, Dr., Assist. am Chem. Laboratorium, Landstr., Pesth.
Rilliet, Albert, Genf.
Rinne, Dr. A., Fabrikstr. 26, Ruhrort.
Rising, Dr. W. B., University of California, Oakland, Californien U.S.A.
Rittershausen, Dr. Aug., Apotheker, Herborn, Nassau.
Ritthausen, Dr. H., Prof., Tragheim. Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr.
Robbins, C. A., 91 Fultonstr., New-York.
Roderburg, Dr. Fritz, 9 Rue des poissonniers, Löwen, Belgien.
Röderer, Dr., Assistent, Univers.-Laboratorium, Freiburg i. B.
Roemer, Dr. Herm., care of Dr. Schunk's Laboratory, Kersall near Manchester.
Roemer, Dr. Peter, Alizarin-Fabrik von C. Neuhaus, Stockmannsmühle, Elberfeld.
Roesch, Ludwig, Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Roessler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
Roethlingshöfer, Carl, Drozdow bei Czerhowitz (Böhmen).
Rogge, Chemiker, per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
Rohde, Dr. W., Chem. Fabrik, Rheinau bei Manheim.
Rohn, Dr. Wilh., Schwanheim bei Bensheim.
Roos, Dr. P. F. van Hamel, Stirling Chemical Works, Stratford, London E.
Roscoe, Dr. St. E., Professor, Owens-College, Manchester.
Rose, Dr. A., Fabrikdirector, Schöningen bei Braunschweig.
Rose, Dr. F., Prof., Fegergasse 3, Strassburg (Elsass).
Rose, Dr. H., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Rosenthal, Dr. G., 7 Jeffnies Square, St. Maryaxe, London E. C.
Rosenthal, Dr. J., Professor, Erlangen.
Rossum, A. van, Apotheker, Catharinen-Kirchhof 19, Hamburg.
Rotering, Dr. Ferd., Apotheker, Kempen, Reg.-Bez. Düsseldorf.
Rothe, C. E., Chemiker, bei Th. Peters in Chemnitz.
Rother, Dr. Paul, per Adr. Capelle & Gätschenberger, Fürth.
Rotmann jun., N., Burgsteinfurt i. Westf.
Rücker, August, Univers.-Laborat., Würzburg.
Rügheimer, Dr. Leopold, Neckarbad, Tübingen.
Rudnew, Dr. Woldemar, Chem. Labor. d. kaiserl. Univ., St. Petersburg.
Rudolph, Dr. Christian, Besselstr. 3, Königsberg i. P.
Rump, Ch., Chemiker, Hannover.
Rumpf, Dr. G., Koselstr. 10, Frankfurt a. M.
Rundspaden, Dr., Hameln an der Weser.
Ruoff, D. Georg, pr. Adr. J. Girsberger, Ritterstr. 12, Hottingen-Zürich.
Russel, Dr. W. J., Professor, F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. Johns Wood, London.

Rytel, Cesar, Chemiker d. Rüben-Zuckerfabrik, Oryszew bei Ruda-Guzowska, Eisenbahn-Station.
Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau.
Sachsse, Dr. Robert, Privat-Docent der Agriculturchemie an der Universität, Löhrs-Platz 1, Leipzig.
Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A.
Saligny, A. de, Strada Scaunele 21, Bukarest.
Salkowski, Dr. H., Domstr. 19, Königsberg.
Salomon, Dr. F., Abbenrode i. Harz.
Salter, Mortyn J., 112 Forestroad, Dalston, London.
Santos e Silva, J. dos, Universitäts-Laborat., Coimbra (Portugal).
Sartori, Carl, Stolberg bei Aachen.
Sauer, E., stud. chem., Chem. Institut d. Univers., Strassburg i. E.
Saur, Dr. Richard, Flamersheim, Reg.-Bez. Cöln.
Saytzeff, Alex., Prof. d. Chemie an d. Univers., Kasan.
Saytzeff, Mich., in Kasan.
Schaal, Dr. Eug., Chem. bei F. Hufschmidt, Vogelsaue b. Elberfeld.
Schade, Dr. H., Schulgutstr. 3 pt. rechts, Dresden.
Schaer, Dr. Ed., Docent, Zürich.
Schäfer, Dr., chez Mr. Deléarde, 158 Rue Solferino, Lille.
Schaffner, M., Fabrikdirector, Aussig (Böhmen).
Schatz, Dr. E., 63 Zwickauerstr., Chemnitz.
Schäuffelen, Dr. A., Maximilianstr. 41/2, München.
Schdanoff, Eug., Chem. Laborat. der Universität, St. Petersburg.
Scheele, Dr. E., Polytechnicum, Aachen.
Scheffer, J. D. R., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Scheffer, Dr. G., Ultramarinfabrik, Pfungstadt bei Darmstadt.
Scheid, Dr. Max, Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Scheiding, Dr. F., Steinstr. 50, Schönebeck a. E.
Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig.
Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [Zürich.
Scheurer, Hugo, pr. Adr. Frau Gugolz-Schreizer, 227 Oberstrass bei
Schickendanz, Prof. Fried., Hüttenwerk Pilliade, Argent. Republik.
Schiel, Dr. J., Baden-Baden.
Schiele, Dr. L., Jena.
Schiff, Felix, Zucker-Raffinerie, Bahnhofstr. 4, Braunschweig.
Schiff, Dr. Rob., Istituto chimico dell' università, Rom.
Schiller, Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.
Schilling, Dr. N. H., Director d. Gasanstalt, München.
Schleisner, Axel, Ryesgade 125a, Kopenhagen.
Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Schmid, Friedr., phys.-chem. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.
Schmid, Heinr., Assist. a. d. Schule f. industr. Chemie, Mülhausen i. E.

Schmidt, Ed., Apotheker, Vernex-Montreux, Schweiz.
Schmidt, Dr. Carl, Prof., Chem. Labor. d. Universität, Dorpat.
Schmidt, Dr. E., Universitäts-Laboratorium, Halle a. S.
Schmidt, Dr. O., Professor an der Thierarzneischule, Stuttgart.
Schmidt, Thorwald, pr. Adr. Chemiske Fabrikker, Aalborg i. Dänemark.
Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden.
Schmitz, A., stud. chem., Chem. Institut d. Univers., Strassburg i. E.
Schmöger, M., Assist. a. d. landw. Versuchs-Station, Möckern b. Leipzig.
Schmuziger, Dr. F., Chem. Assistent d. med. Klinik der Univers., Plattenstr., Fluntern — Zürich.
Schneider, Dr. W. von, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, [St. Petersburg.
Schnell, A., Burgdorf, Schweiz.
Schöller, Caesar, per Adr. Rud. Schöller, Zürich.
Schöller, F., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
Scholwien, Alb., phys.-chem. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.
Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie a. d. landw. Akademie Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moscau.
Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien.
Schrader, Dr. C., Thalstr. 1, Leipzig.
Schrader, Ernst, Stud. phil., Königsstr. 80, Königsberg i. Pr.
Schraube, Dr. C., Arcis-Str. 1, München.
Schrauf, Prof. d. Mineralogie, Universität, Wien.
Schreder, Dr. J., Comédiengase 1, Wien II.
Schreiber, Dr. G., Schlebusch i. Rheinpr. [Gewerbesch., Chemnitz.
Schreiber, Dr. Gerh., Assistent a. chem. Laborat. d. Königl. Höher.
Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach.
Schröder, Adolph, Stud. chem., Groner Chaussée 6, Göttingen.
Schrohe, Dr. A., Akademiegebäude 2, Strassburg i. E.
Schröter, Hugo, Fabrik von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.
Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz.
Schuhmacher, Dr. Emil, Schwanenplatz 307, Luzern.
Schumann, Otto, stud. chem., Neckarstr. A 9, Tübingen.
Schukowsky, Dr. A., Pharmaceut. Laborat. d. Univ. Moskau.
Schür, Dr. O., Stettin.
Schütz, Dr. Hans, Schellingstr 29, München.
Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn.
Schultz, Dr. G., Poppelsdorfer Allee 94, Bonn.
Schultz, Rich., stud. chem., Neckarstr. A 9, Tübingen.
Schultz, Dr. H., Magdeburg.
Schultz, Dr. Jul., Braunschweig.
Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich.
Schulze, Otto, stud. chem., Oberbadgasse 8, Heidelberg.
Schwanert, Professor H., Greifswald.
Schwarz, Alfr., stud. chem., Westl. Hauptstr. 87 II, Heidelberg.

Schwarze, Dr. Felix, Heinrichsstr. 7 II., Dresden, Neustadt.
Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern.
Schwarzwälder, Wilh. O., 148 Lawrencestr., Brooklyn City (N.-York).
Schwengers, F., Chemiker, Uerdingen a. Rhein.
Schwöder, H., Chemiker für die Graf von Stockau'sche Herrschaft, Napagedl, via Prerau in Mähren.
Seelig, E., Heilbronn in Würtemberg.
Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen.
Semper, Dr. Aug., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand.
Sendtner, R., stud. chem., Kath. Kirchenplatz 1, Erlangen.
Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein.
Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck.
Seybel, Paul, Liesing bei Wien.
Seyherth, Dr. Herm., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Seyferth, Dr. A., Director der Zuckerraffinerie, Braunschweig.
Shadwell, John, Meadowsbank, Melksham, Wilts, Engl.
Sicherer, J. C. L., Leiden.
Sieber, Dr., Chemiker, Barmen.
Siegfried, Dr. L., per Adr. H. & E. Albert, Bieherich a. Rh.
Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart.
Siegwart, Ed., Chemiker der Fabrik zu Schweizerhalle bei Basel.
Siermann, Dr., E., Pommerenzdorf bei Stettin.
Siewert, Dr. Max, Prof., Landw. Versuchs-Station Poggenpfuhl 10, [Danzig.
Sigel, Dr. Otto, Charlottenstr. 19, Stuttgart.
Silher, Paul, Chem. Laborator. des Polytechnicum, München.
Silva, R. D., rue monsieur le Prince 33, Paris.
Sintenis, Dr., adr. F. Bayer & Co., Elherfeld.
Sipöcz, Ludwig, Assistent am Laboratorium des Professor Ludwig, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.
Skraup, Dr. Zdenko, Assistent am Univers.-Laborat., Wien IX.
Smith, Harry John, Univers.-Laborat., Waisenhausstr., Leipzig.
Smith, Dr. Angus, F. R. S., Manchester.
Smith, Dr. Lawrence, Louisville, Kentucky, U. St. A.
Smith, Watson, Techn.-chem. Laborat. d. Polytechnicum, Zürich.
Smith, Dr. W. French, Sommerville Station, corn. Somerville Ave & Bowstr., Boston, Mass.
Smyth, Geo A., care of Professor E. C. Smyth, Andover, Mass.
Sokoloff, Professor N., landwirthschaftliches Institut, Petersburg.
Sommaruga, Dr. E. Frhr. von, Wien.
Sostmann, E., Zuckerfabrik, Minsleben bei Wernigerode.
Souza, A. Ennes de, Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Specht, C., Fabrikant, Langegasse 736, Prag.
Spencer, J. H., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Spiegelberg, Ludw., Apotheker, Langefuhrstr. 40, Greifswald.

Spiess, Ernst, Lehrer an der Kreisgewerbeschule, Nürnberg.
Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N.
Spiller, Will., 9 Fenchurchstr., London.
Spindler, Dr. H., Assistent a. landw.-phys. Institut, Lindenau-Leipzig.
Spitzer, Dr. F. V., 6 Berggasse, Wien IX.
Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich.
Städel, Dr. W., Professor, Münzgasse, Tübingen.
Stahl, Dr. C., Tacony Chemical Works, Brideshurg, Philadelphia Pa.
Stahlschmidt, Professor, Polytechnicum, Aachen.
Stecher, R., Apotheker, Stade (Hannover).
Steimmig, G., Dirigent der Zuckerfabrik, Bahrendorf bei Langenweddingen.
Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob. Ungarn.
Steiner, Dr. A., Löwengrube 4, München.
Stelzer, Dr. W., Pegau bei Leipzig.
Stenhouse, Dr. J., 17 Rodney-Street, Pentonville, London.
Stern, Dr. Bernh., Zuckerfabrik, Dröbel bei Bernburg.
Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Schulstr. 1, Hamburg.
Stillmann, John M., University of Californien, Oakland, Californien.
Stohmann, Professor F., Universität, Leipzig.
Stölzel, Professor C., Polytechnicum, München.
Storck, F., Chimiste, 23 Place de l'Hôtel de ville, Havre.
Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren.
Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg.
Strokirk, C. G., Orebro, Schweden.
Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
Struve, Oscar, stud. chem., Univ.-Laborat., 41 Fleethörn, Kiel.
Struve, H., Tiflis.
Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska. U. S. A.
Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart.
Stuckenberg, Dr. K., pr. Adr. B. Schruf, Glückstr. 9 III, München.
Sturz, W., Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasilien.
Stutzer, Dr. A., Landw. Institut, Göttingen.
Suchsland, R., Swansea (England).
Suckert, Dr. Jul., care of Hy. Gelien, 155 Maiden Lane, New York.
Suida, Dr. Wilh., Knöbelstr. 8 III, München.
Sulzer, Apotheker, Winterthur, Schweiz.
Swarts, Professor Th., Universität, Gent.
Symons, Dr. R., Fabbrica Lombarda di Prodotti Chimici, Milano.
Szembek, Georg Graf von, Batorystr., Gebhardts Haus, Krakau.
Szerszenski, Thaddeus, zur Schlossmühle, Proskau.
Szontágh, Dr. Oscar, Oeconomy-Verwaltung Csepreg, letzte Post Bükk — Ungarn.
Tappeiner, Dr. H., Assistent am Patholog. Institut, München.

Tawildarow, Dr. Nicol., technolog. Institut, St. Petersburg.
Telle, Apotheker, Leipzig.
Than, Dr. C. von, Prof., Universitäts-Laborat., Landstr. 42, Pesth.
Thiel, Dr. C. E., Prof. der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt.
Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh.
Thomson, John Millar, Kings College, London.
Thorne, Leon. Temple, 11 Fortess Terrace, Kentish Town, London N W.
Thörner, Wilh., cand. chem., Hasestr. 71, Osnabrück.
Thorp, Will., 39 Sandringham Road, Kingsland, London E.
Tibiriça-Piratininga, Jorge, Hohenheim bei Stuttgart.
Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern).
Tilden, Dr. W. A., Ite College, Clifton near Bristol, England.
Tillmanns, Dr. C., Fabrikbesitzer, Crefeld.
Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen.
Tobias, G., Coswig in Anhalt.
Toeigl, Johann, Apotheker, Spalata.
Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der Univers., Göttingen.
Topf, Gust. (Einj. Freiw. im 19. Feld-Art.-Reg.), Krämpferstr. 35, Erfurt.
Topp, Dr. Hermann, pr. Adr. Hell & Sthamer, chemische Fabrik, [Schönebeck a. E.
Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau.
Trautmann, V., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.
Treumann, Dr. J., Kramerstr. 18, Hannover.
Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt.
Troschke, Dr. H., Hohenheim bei Stuttgart.
Tschermak, Dr. G., Director d. KK. Hof-Mineralien-Cabinets, Wien.
Tscherniak, Dr. S., 1 Place de la Croix Rouge, Paris.
Tuba, L. von, Prof a. d. landwirth. Akademie zu Klausenburg (Ungarn).
Tuchschmidt, Dr. C., Prof., Chem. Fabrik zu Eichel per Eisenach.
Tust, E., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik), Elberfeld.
Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar. Altenburg.
Umlauft, Wenzel, Plan bei Marienbad in Böhmen.
Ungerer, Albert, Simmering bei Wien.
Upmann, Dr. J., Oestrich a. Rh.
Uppenkamp, Dr. Jul., Grevenbruck bei Siegen i. Westf.
Urbanis, Silvie, Chemiker, Triest.
Urech, Dr. F., Polytechnicum, München.
Urich, Dr. A., Zuckerfabrik, Wasserleben a. Harz.
Valentin, Will., School of Science, South-Kensington, London.
Valentiner, Friedr., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
Vierthaler, Aug., Prof. a. d. Akademie f. Handel u. Nautik, Triest.
Virchow, Carl, Chem. Universitäts-Laboratorium, Bonn.
Vital, J., Heugasse 3, Heidelberg.

Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld.
Vogel, Professor A., 27 Aloisstr., München.
Vogel, Haus, Lyceum, Strassburg i. E.
Vogt, G., Ingénieur, 14 Rue de Rivoli, Paris.
Vohl, Dr. Herm., chem.-technisches Laboratorium, Cöln.
Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze.
Voigt, Dr., Director der Paraffin- u. Mineralölfabrik Gerstewitz bei Weissenfels.
Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen.
Voit, Dr. C., Professor, Universität, München.
Volhard, Dr. J., Professor, Universität, München.
Völker, Professor A., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London.
Vorbach, Emil, Hüttenmeister d. Prager Eisenindustrie-Gesellschaft, Kladno, Böhmen.
Vormhaum, F., per Adr. J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.
Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Fresenburg per Oldesloe in Holstein.
Wachendorf, Dr. Carl, an der Ketzerbach 505, Marburg.
Wagner, Gust., Amalienstr. 81, Carlsruhe.
Wagner, Dr. E., Pesth.
Wagner, Geo., Chem. Laborat. d. Universität, St. Petersburg.
Wagner, Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen,
Wagner, Dr. R., Hohe Str. 4, Stuttgart.
Wagner, W., Apotheker, Alter Markt 36, Frankfurt a. M.
Wahl, Dr. Wm. H., (Waguers Free Institute) 17th & Montgomery Ave, Philadelphia Pa.
Wahl, Emil, Assistent am Universitäts-Laboratorium, Zürich.
Wald, Heinrich, Practicant a. K.K. Haupt-Münz-Amt, Wien.
Waldschmidt, Dr. Ernst, Wildungen i. Fürstenth. Waldeck.
Waldthausen, Adolf, Malstatt bei Saarbrücken.
Walker, J. Fr., M. A., Sidney College, Cambridge, England.
Wallace, Shippen, Burlington, New-Jersey, U. S. A.
Wallach, Dr. Otto, Professor. Univ.-Laborat., Bonn.
Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, New York. [New York.
Walz, Dr. Isidor, Analytical & consulting Chemist, 18 Exchange Place,
Wanstratt, R., Maatschappy voor Chem. Industrie, Amsterdam.
Warder, R. B., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Warnecke, Dr. Georg, pr. Adr. Trowitz, Apotheker, Altona.
Wartha, Vinc., Professor der Chemie, Buda-Pesth.
Wasserfuhr, Emil, Chemiker, Einergraben bei Barmen.
Wassermann, Dr. Max, 35 Rue Rochechouart, Paris.
Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool.
Weddige, Dr. A., Privatdocent u. Assistent am Univ.-Lab. Leipzig.
Weigelt, Dr. Curt, Dir. d. landw. Vers.-Station, Rüfach, Oberels.
Weil, Fr., Ing. des arts et manuf., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris.

Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln.
Wein, Dr. Ernst, Assistent d. landw. Versuchs-Station, Louisenstr. 46, [München.
Weinmann, Joh., Chemiker, St. Ludwig h. Mülhausen i. E.
Weinzierl, Julius, Neustadt — Magdeburg.
Weirich, Julius, Ballhausgasse 2, Strassburg i. E.
Weith, Dr. W., Prof., Universität, Zürich.
Wekker, Roman, Chemiker d. Zuckerfabrik Chodorkoff bei Schitomir, Gouv. Volhynien.
Welde, H., Stud., Ritterstr. 45 II, Leipzig.
Welkow, Dr. A., Professor a. d. Universität, Agram.
Wenghöffer, Ludw., chem. phys. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.
Weppen, Dr. Herm., Markoldendorf bei Einbeck.
Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien.
Weskott, Friedrich, 116a Königs Str., Elberfeld.
West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt.
Wey, Ernst, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.
White, A. H. Scott, The High School, Nottingham, England.
Wibel, Dr. Ferd., Hamburg.
Wibel, Dr. Karl, Prof. der Chemie am akadem. Gymnasium, Hamburg.
Widnmann, E., Assistent, Polytechnicum, München.
Wiegand, Fr., Bellevue 11, Cassel.
Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV.
Wiesinger, Dr. H., Assistent, Chem. Laboratorium, Göttingen.
Wigmann, Th., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
Wilde, de, Professeur de l'école militaire, Brüssel.
Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig.
Willgerodt, Dr. C., Privat-Docent, Freiburg i. Br.
Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London.
Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester.
Willigk, Professor E., Universität, Prag.
Willm, Dr. E., chef des travaux chimiques de la faculté de médicine, Boulevard Monte Parnass 82, Paris.
Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, [Mähren.
Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs.
Wippermann, Dr. R., 27 Laurentiusstr., Elberfeld.
Wischin, Dr. G., Leverkusen.
Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg.
Witt, Dr. Otto N., Star Chemical Works, Brentford, London W.
Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock.
Wittenstein, Dr. E., adr. Gustav Wittenstein, Barmen.
Wölz, Adolf, Chemiker, Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh.
Wolf, Dr. Alfred, Alizarine & Anthracene Works, Stowage Creek Road, Deptford, London S. E.

Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware.
Wolff, Dr. Jos., Biberich a. Rhein.
Wolff, C. E., Assistent a. Chem. Laborator. d. Univers., Würzburg.
Wolmann, St., Firma Gebr. Glossier, Dampfkesselschmiede, Frankenthal, Bayr. Pfalz.
Wolters, Dr. W., Striegau.
Woodcock, Reginald Cowdell, Assistent, Roy. Agricult. College, Cirencester, Gloucester, England.
Wreden, Dr. Felix, Berginstitut, Qu. 28, St. Petersburg.
Wright, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W.
Wroblewsky, Dr., technol. Institut, St. Petersburg.
Wrubl, F., Assistent a. chem. Laborat. der Hochschule für Bodencultur, Laudonstr. 17, Wien VIII.
Wrzesinski, Stanislaus, pr. Adr. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
Wunder, Dr. G., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg, [Böhmen.
Wunder, Justin, Lauf bei Nüruberg.
Wurster, Dr. C., Marnesia Staden 3, Strassburg i. E.
Wuth, Dr. A., Fabrikbesitzer, Ramsbottom near Manchester (England).
Wuth, H., Plökstr. 81, Heidelberg.
Wyss, Georg, 226 Neuestr., Oberstrass — Zürich.
Zaengerle, Professor M., Realschule, München.
Zanni, Dr Jos., Stamboul 1 u. 2, Constantinopel.
Zeidler, Dr. Franz, Neubaugasse 43, Wien VII.
Zeidler, Dr. Othmar, Assistent am Univers.-Laboratorium, Wien.
Zerener, Dr. H., Berlinerstr. 1a, Magdeburg.
Ziegesar, Hein. v., Baron, Zuckerfabrik, Wendessen b. Wolfenbüttel, [in Braunschweig.
Ziegler, Jacob, Neftenbach bei Winterthur.
Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M.
Zimmermann, Dr. C., Knüppelmarkt 95, Duisburg.
Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch Str. 7., London E. C.
Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg.
Zoeller, Dr. Ph., Professor, Chem. Laborat. d. K. K. Hochschule für Bodencultur, Wien.
Zorn, Dr. W., 17 Plattenstr., Hottingen — Zürich.
Zotta, Vict. von, Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag.
Züblin, Julius, Assistent a. Analyt. Laborat. d. Polytechnicum, Zürich.
Zulkowsky, K., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn.
Zwick, Dr., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Coblenz.
Ziffelhofer, G., P.I., No. 7, Mannheim.

2. Ausserordentliche.

Beckurts, Dr. Heinr., Collegium Carolinum, Braunschweig.
Bibano, N. A., Chemiker d. Alizarinfabrik v. Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir.

Calderon y Arana, Professor a. d. Univers. Santiago de Galicia, z. Z. Collège de Frauce, laboratoire de Mr. Berthelot, Paris.
Clark, J. Edmund, B. Sc., 20 Bootham, York, England.
Dieterich, Eugen, Fabrikant pharmac. Präparate, Helfenberg bei [Dresden.
Erréra, Léon, 6 Rue Royale, Brüssel.
Eykmann, J. F., Director d. chem. Laborat., Yokohama, Japan.
Fraude, Dr. Georg, Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften, [München.
Frerichs, Dr. Fr., Jüdenstr. 3a, Göttingen.
Friedländer, Dr. Paul, Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch., München.
Garzarolli Thurnlack, Carl von, Assistent a. Univ.-Labrat., Gratz.
Gruber, Dr. Max, Assistent a. chem. Institut d. Universität, Wien.
Gnthrie, Dr. Frederick, Professor der Physik a. School of Mines, 24 Stanley Crescent, Notting Hill, London.
Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.
Hagenbeck, Dr. Huldreich, 44 Rue dn Billiard, Brüssel.
Hanzen, Adolf, Poppelsdorf 64, Bonn.
Hartmann, Oscar, Assistent a. Schloss-Laborator., Tübingen.
Hein, Max, Fabrikbesitzer, 7 Catharinenstr., Breslan.
Hintz, Ernst, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Isenbeck, Adolph, Chem. Institut, Strassburg i. E.
Kalb, Georg, Chemiker d. Zuckerfabrik, Böhlingen bei Stuttgart.
Kinnicutt, L. P., per Adr. Jonas Cahn, Bonn.
Köppen, Dr. Rudolph, Apotheker, Waldenburg i. Schlesien.
Krafft, Carl, cand. ph., Christiania.
Kranse, Dr. G., Cöthen.
Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX.
Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris.
Lindhorst, Rich., stud., Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris.
Pagenstecher, Alexand., Chem. Institut, Strassbnrg i. E.
Pannes, Michael, Poppelsdorf. Allée 96, Bonn.
Pfeifer, Dr. Herm., Freiburg i. Br.
Portius, Dr. Karl, Lehrer a. d. landw. Lehranstalt, Hohenwestedt, [Holstein.
Rimbach, Dr. E., Apotheker, Jülich.
Rommelaere, Léonce, Professor am Musée de l'Industrie, 44 Rue de Namur, Brüssel.
Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschnle, Königsthor 1, Cassel.
Sachtleben, Rud., Univers.-Laborator., Halle a. S.
Schacherl, G., Assistent a. Univers.-Laborator., Gratz.
Schiff, Dr. Hugo, Professor, Laboratoire di Chimica dell' Università, [Turin.
Schlumberger, Albert, Fabrikbesitzer, 44 Rue de Billiard, Brüssel.
Schmitz, Hubert J., Chem. Institut, Strassburg i. E.

Schreurs, H. J. H., Nieuwe Ryn, Leiden.
Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester.
Thomson, George C., Chem. Institut, Strassburg i. E.
Treadwell, F. P., Univers.-Laboratorium, Heidelberg.
Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln.

Zusammenstellung.

Ehren-Mitglieder	12
Einheimische Mitglieder:	
a) ordentliche	181
b) ausserordentliche	11
Auswärtige Mitglieder:	
a) ordentliche	1344
b) ausserordentliche	46
	1594.

Die HH. Mitglieder werden höflichst ersucht, alle Adressen-Veränderungen unmittelbar der Verlagsbuchhandlung (Ferd. Dümmler, Charlottenstr. 77, Berlin SW.) anzuzeigen, damit keine Unregelmässigkeiten in der Versendung der „Berichte" vorkommen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 10. Januar 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Seit der Generalversammlung, bemerkt der Vorsitzende, sei ihm durch Hrn. Oldenbourg in München eine Mittheilung über die bei den dortigen Sammelstellen für das Liebig-Denkmal eingegangenen Beiträge geworden. Dort seien im Augenblick 36,000 RM. eingegangen. Hiernach belaufe sich die am 1. Januar 1876 verfügbare Summe auf 94,881. 23 + 36,000 = 130,881. 23 RM.

Der Vorsitzende verliest alsdann einen Anfruf zur Betheiligung an der im Frühjahr zu London stattfindenden Ausstellung wissenschaftlicher Apparate.

Berlin, Jan. 8. 1876.

Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London.

Am 1. April 1876 wird in London unter den Auspicien einer von der englischen Regierung eingesetzten Commission eine Ausstellung wissenschaftlicher Apparate eröffnet. Da die Wissenschaft ein Gemeingut aller Nationen ist, so wird auch die Ausstellung der Hülfsmittel, durch welche sie gefördert wird, eine internationale sein.

Die Ziele, welche die englische Commission bei der Organisation dieser Ausstellung verfolgt, sind auch in Deutschland als erstrebenswerth anerkannt worden, und es hat sich, um zur Betheiligung an diesem Unternehmen in unserem Vaterlande nach Kräften anzuregen, in den ersten Tagen dieses Monats auf besondere Veranlassung I. K. u. K. Hoheiten des Kronprinzen und der Kronprinzessin des deutschen Reiches in Berlin ein Comité gebildet, welches von der englischen Commission mit der Sammlung und Sichtung ausstellungswürdiger Gegenstände betraut worden ist.

Nach dem englischen Ausstellungsprogramme sind alle Instrumente und Apparate zur Annahme geeignet, welche wissenschaftlichen Zwecken im Allgemeinen dienen, also entweder bei der Anstellung wissenschaftlicher Untersuchungen verwerthet werden oder den Aufgaben des Unterrichts zu Hülfe kommen.

Ebenso erwünscht sind alle Gegenstände, welche den Fortschritt der Wissenschaft oder ihre Anwendung auf die Künste und Gewerbe zur Anschauung bringen; ferner sämmtliche Apparate, die ein be-

sonderes Interesse besitzen, sei es der Forscher wegen, welche sich ihrer bedienten, sei es wegen der Untersuchungen, deren Ausführung sie ermöglichten. Apparate von historischer Bedeutung würden der Ausstellung zu besonderer Zierde gereichen.

Die genaueren Grenzen der Ausstellung sind aus dem ausführlichen Programme der Commission ersichtlich.

Modelle, Zeichnungen und Photographien sollen in allen Fällen, in welchen die Originalapparate nicht eingesendet werden können, ebenfalls aufgenommen werden.

Die Apparate können, wenn sie sich dazu eignen, so zusammengestellt werden wie sie in typischen Untersuchungen zur Anwendung kommen. Endlich wird man, soweit dies ausführbar ist, Sorge tragen, die Handhabung der verschiedenen Apparate durch Versuche zu veranschaulichen.

Die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London unterscheidet sich wesentlich von allen früheren Ausstellungen, insofern bei derselben die rein commerciellen Interessen zurücktreten gegenüber der höheren Aufgabe, die Kenntniss der wissenschaftlichen Methoden in weitesten Kreisen zu verbreiten. Um dieser Aufgabe in ihrem ganzen Umfange gerecht zu werden, übernimmt die englische Commission (*Science and Art Department*) die Kosten des Transportes nach London, der Auspackung, Aufstellung, Ueberwachung und Wiedereinpackung daselbst, sowie der Rücksendung sämmtlicher Gegenstände, welche ihr anvertraut werden.

Dagegen behält sich die Commission darüber, ob die angemeldeten Ausstellungsgegenstände den Bedingungen ihres Programmes entsprechen, Entscheidung vor.

In Bezug auf die vorbereitenden Schritte in Deutschland hat die englische Ausstellungscommission ihre Functionen dem deutschen Comité übertragen und es können daher Gegenstände aus Deutschland nur dann zur Ausstellung gelangen, wenn sie bei dem Central-Comité in Berlin oder einem seiner Zweigcomité's angemeldet und geprüft worden sind.

Die Ausstellung wird am Ende des Monats September geschlossen werden.

Deutsches Comité

für die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London.

A. W. Hofmann,
Vorsitzender.

Beyrich. du Bois-Reymond. Dove. Foerster. Hagen. Halske. Hauchecorne. Helmholtz. Kiepert. G. Kirchhoff. Kronecker. Martius. von Morozowicz. Neumayer. Reuleaux. Schellbach. Siemens. Virchow. H. C. Vogel. Websky.

Zweigcomité's sollen gebildet werden zu:

Aachen, Bonn, Braunschweig, Bremen, Breslau, Cassel, Chemnitz, Darmstadt, Dresden, Erlangen, Freiberg, Freiburg i/B., Giessen, Göttingen, Greifswald, Halle, Hamburg, Hannover, Heidelberg, Hohenheim, Jena, Karlsruhe, Kiel, Klausthal, Königsberg, Leipzig, Marburg, München, Münster, Rostock, Strassburg i/E., Stuttgart, Tübingen, Würzburg.

Anfragen, die Ausstellung betreffend, sind an den Secretair des deutschen Comité's Hrn. Dr. Rud. Biedermann, 34—36 Georgenstrasse, Berlin NW., zu richten.

Im Anschlusse an vorstehenden Aufruf bemerkt der Vorsitzende, dass diese Angelegenheit in der gestrigen Sitzung des Vorstandes zur Sprache gekommen sei, und dass der Vorstand einstimmig beschlossen habe, dass sich die Deutsche Chemische Gesellschaft als solche an der Ausstellung betheiligen solle. Auf den Vorschlag von Hrn. Martius hätten sich zwei Comités gebildet, von denen das eine, aus den HH. Krämer, Liebermann, Martius, Oppenheim, Salkowsky, Schering und Tiemann bestehend, die Bildung einer möglichst vollständigen Sammlung chemischer Präparate anstreben wolle; während das andere, aus den HH. Finkener, Rüdorff, Scheibler, Schwalbe, Vogel und Wichelhaus zusammengesetzt, sich eine umfassende Ausstellung chemischer Apparate zur Aufgabe mache.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Grodzki, Schlesische Strasse 13—14,
Emil Hirschfeld, Universitätslaboratorium,
Dr. Rudolf Bücking, - -
Leonard Philips, Louisenstrasse 3;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. August Rittershausen in Herborn,
Max Hönig, Assistent am Chem. Lab. der techn. Hochschule in Brünn (Mähren),
Dr. Martin Waldstein, Neuenheim bei Heidelberg,
Heinrich Schröder, Chemiker für die Graf v. Stockau'sche Herrschaft Napagall in Mähren (via Prerau),
W. Wagner, Apotheker, Alter Markt 36 in Frankfurt a/M.,
Dr. Gustav Zanecek, Universitätslaboratorium in Wien,
Dr. V. Spitzer, Chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnicums zu Zürich,

J. Adrian Blaikicz, Chemisch-technisches Laboratorium zu Stuttgart,
G. Goes, Chemiker der E. Merk'schen Fabrik in Darmstadt
Dr. W. Rohde, Chemische Fabrik Rheinau bei Mannheim,
Charles Thomas Kingzett, 68 Earls Court Road, Kensington, London.

Hr. Bannow zeigt eine beträchtliche Menge reiner, krystallisirter Ameisensäure vor. Die isolirten Krystalle, flache Prismen von grosser Schönheit, theilweise die Länge von 5 Centimeter übersteigend, verdanken der Kälte der letzten Tage ihre Entstehung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei + 2°.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

v. Gorup-Besanez: Lehrbuch der Chemie. II. Band. Organische Chemie. 5. Auflage. Braunschweig 1876. (Vom Verf.)
Fr. Krafft: Ueber die Entwickelung der theoretischen Chemie. Vortrag. Basel 1875. (Vom Verf.)
C. Kraus: Zur Kenntniss des Chlorophyllfarbstoffe und seiner Umwandelungsproducte. Münchener Inaug.-Dissert. Stadtamhof 1875. (Vom Verf.)
C. Kraus: Pflanzenphysiologische Untersuchungen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow, *Vol. I—IX*, *No.* 2. (1844 bis 1875.
Der Naturforscher, Jahrg. VIII, Heft 12. (Dec.)
Repertorium der Naturwissenschaften, Dec. 1875.
Polytechnisches Notizblatt, Jahrg. 1875, No. 24, Jahrg. 1876, No. 1.

Als Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 179, Heft 3.
Archiv der Pharmacie. IV. Bd., Heft 5 u. 6. (Nov. u. Dec.)
Chemisches Centralblatt. No. 50—52.
Deutsche Industriezeitung. No. 50—52.
Landwirthschaftliche Jahrbücher, Bd. IV, Heft 6.
Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Wien. Jahrg. 1875, Juniheft.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1875, No. 15.
Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss in Preussen; Sitzungsbericht vom 1. Nov. 1875.
Centralblatt für Agriculturchemie. V. Jahrg., Heft 1 (Jan.)
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXIV, No. 12. Tome XXV, No. 1.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 42—43.
Revue scientifique. No. 25 — 27.
Moniteur scientifique, T. VI, No. 1 (Janvier).
Journal of the Chemical Society. Dec. 1875.
American Chemist. Vol. VI, No. 4.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6. *Jaarg.* No. 4.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft T. VIII, No. 9.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 6.
Comptes rendus. No. 24 — 26. Tables du tome LXXX.

Mittheilungen.

1. J. H. van 't Hoff: Die Identität von Styrol und Cinnamol, ein neuer Körper aus Styrax.

(Eingegangen am 21. December 1875.)

Als Kopp[1]) gezeigt hatte, dass der Körper $C_8 H_8$ aus Zimmtsäure (Cinnamol) identisch war mit demjenigen aus Styrax (Styrol), zeigte Berthelot[2]), dass letzterer activ war und eine andere Polarisationswärme hatte. Für die Chemiker, welche zwischen optischer Activität und Constitution keinen Zusammenhang suchen, liegt in diesen Angaben durchaus nichts Auffallendes. Vor Kurzem[3]) habe ich mich aber (auf Betrachtungen der Formel im Raum gestützt) für einen derartigen Zusammenhang ausgesprochen und in dieser Richtung drei Sätze aufgestellt:

1. Ein in Lösnng activer Körper enthält ein an vier unter sich verschiedenen Gruppen gebundenes Kohlenstoffatom: $C(R_1 R_2 R_3 R^4)$.[4])

2. Ein derartiger Körper ist ein Benzolderivat mit wenigstens zwei Seitenketten.

3. Es kommt ihm die allgemeine Formel:

$$C(R_1 R_2) = C_{\iota n+1} = C(R_1 R_2)$$

zu.

Es fehlt hier an Raum, weiter auf Begründung des Ausgesprochenen einzugehen; genügend ist, dass ein Körper:

$$C_6 H_8 . CH = CH_2$$

nicht unter obige gehört, und also nach meinen Ansichten nicht activ sein könnte. Darum habe ich seine Untersuchung von Neuem angefangen. Aus 10 Kil. Styrax wurden 40 Grm. flüchtiges Oel erhalten, das wirklich links dreht; während Berthelot -3^0 angegeben hatte, fand ich $-5^0.543$; dies bestärkte mich in der Vermuthung, dass eine etwaige Beimischung vorhanden war. Wirklich konnte durch Polymerisation des Styrols und nachheriges Abdestilliren aus 8 Grm. der obigen Flüssigkeit ein Produkt von der Zusammensetzung:

82.42 pCt. C   8.48 pCt. H   9.10 pCt. O

und nach nochmaliger gleicher Behandlung:

80.31 pCt. C   9.24 pCt. H   10.48 pCt. O

erhalten werden, dem auch die Eigenschaften des Styrols ganz abgingen.

---

[1]) Comptes rendus XXI, 1376.

[2]) Comptes rendus LXIII, 818.

[3]) Zwei Brochuren: „Voorstel tot netbreidig etc." und „La Chimie dans l'Espace" (Bazendijh. Rotterdam). Nächstens wird davon eine deutsche Umarbeitung erscheinen.

[4]) Siehe auch Le Bel's Abhandlung Bull. de la Soc. Chim.

Nachdem also gezeigt war, dass das Styraxöl neben Styrol einen anderen Körper enthält, kam es darauf an, zu zeigen, welchem die Activität angehört; dazu wurde von 28 Grm. jedesmal ein Theil des Styrols polymerisirt und dann die Activität des destillirenden Körpers untersucht:

I. 28 Grm. $-5^{0}.843$ gaben 16.6 Grm. $-8^{0}.36$; während eine einfache Rechnung $-8^{0}.342$ verlangt (wenn Styrol inactiv ist):

$$16.6 : 28 = -5^{0}.843 : x \qquad x = -8^{0}.342.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

87.236 pCt. C   9.086 pCt. H   3.678 pCt. O.

II. 16.4 Grm. $-8^{0}.36$ gaben unter Hinterlassung von 8.8 Grm. Metastyrol ein Produkt $-12^{0}.67$, während die Rechnung $-12^{0}.58$ verlangt:

$$16.4 - 5.8 : 16.6 = -8^{0}.36 : x \qquad x = -12^{0}.88.$$

Die Analyse ergab:

84.171 pCt. C   9.122 pCt. H   6.707 pCt. O.

III. Schliesslich wurde nach gänzlicher Entfernung des Styrols ein Produkt von der berechneten Drehung $-30^{0}.26$ und von der Zusammensetzung:

80.71 pCt. C   10.41 pCt. H   9.88 pCt. O

erhalten. Die Menge war zu gering (3.3 Grm.), um die Eigenschaften ganz zu bestimmen, auch erhielt ich keinen constanten Siedepunkt ($170^{0}-180^{0}$). Die Verschiedenheit von Styrol ward aber zweifellos festgestellt durch das Verhalten in der Wärme und gegen Brom, wobei weder Polimerisirung, noch Addition stattfinden. Da die Zusammensetzung sich von $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ nicht weit entfernt, will ich den neuen Körper Styrocamphen nennen; jedenfalls kommt er im Styrax nur zu $\frac{1}{20}$ pCt. vor, so dass 50 Kil. zum eingehenden Studium nöthig sein werden. Mein Zweck war jedoch nur, festzustellen:

1. Das Oel aus Styrax ist, wie Berthelot angiebt, activ.

2. Die Activität rührt nicht vom vorhandenen Styrol her, aber von einem anderen Körper, der der Formel $C_{10}H_{18}O$ nicht weit entfernt ist.

3. Die von Kopp behauptete Einheitlichkeit der Körper:

$$C_6H_5 . CH = CH_2$$

wird nicht durch Berthelot's Untersuchungen geschwächt.

4. Der oben aufgestellte Zusammenhang zwischen Activität in Lösung und Constitution zählt unter den activen Körpern von bekannter Zusammensetzung keine einzige Ausnahme.

Schliesslich spreche ich Hrn. E. Mulder, der mir zur Ausführung dieser Untersuchungen freundlichst Gelegenheit gegeben hat, meinen besten Dank aus.

Utrecht, Laboratorium des Hrn. Prof. Mulder.

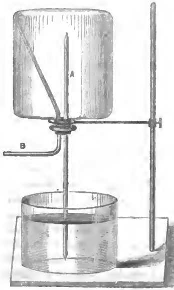
2. G. Bruylants: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 25. Decbr. 1875; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Versuch, den ich hier beschreiben will, dient dazu, die directe Verbindung von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff, sowie die Reaction, welche die hellrothen Dämpfe N_2O_3, N_2O_4 mit Wasser geben, zu zeigen.

Man bedient sich einer Flasche von mehreren Litern Inhalt, die mit einem zweifach durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen ist.

Durch das eine Loch geht die Röhre *A*, deren in eine Spitze ausgezogenes Ende sich im Innern der Flasche befindet. Durch das zweite Loch geht eine Röhre *B*, deren eines Ende im rechten Winkel umgebogen ist, und das andere, kurz umgebogen und ausgezogen, den Boden der Flasche eben berührt.



Man füllt die Flasche mit Wasser und wendet sie um, nachdem man die Röhre *A* so weit aus der Flasche herausgezogen hat, dass sie nur wenige Millimeter über dem Stopfen mündet.

Man lässt jetzt durch die Röhre *B* so lange Stickoxyd eintreten, bis nur wenig Wasser mehr in der Flasche ist. Man steckt alsdann die Röhre *A* so tief in die Flasche hinein, dass die ausgezogene Spitze bis zu 10 Cm. vom Boden entfernt bleibt, taucht das andere Ende in einen Behälter mit Wasser und lässt durch *B* Sauerstoff eintreten.

Der Apparat füllt sich mit rothen Dämpfen, welche sich alsbald in dem wenigen Wasser, welches sich noch in der Flasche befindet, auflösen, wodurch sich ein relativ leerer Raum bildet.

Das Wasser, welches sich in dem Behälter befindet, wird stürmisch in den Apparat getrieben.

Wenn man den Sauerstoff wiederholt Blase auf Blase eintreten lässt, so kann man die Flasche vollständig mit Wasser füllen.

Hat man die Vorsicht, das Wasser, welches sich im Behälter befindet, mittelst blauem Lackmus zu färben, so erhält man einen blauen Strahl, welcher sich im Innern der Flasche durch die gebildete Salpetersäure roth färbt.

Löwen, Laboratorium des Hrn. Prof. L. Henry.

3. Ira Remsen: Ueber das Verhalten des Körpers $C^{12}H^{16}O^{6}$ gegen Phosphorchlorid.

(Eingegangen am 26. December 1875.)

Ich habe vor Kurzem[1]) einige vorläufige Versuche über das Verhalten des Körpers $C^{12}H^{16}O^{6}$ (aus Bernsteinsäureäther durch Einwirkung von Kalium erhalten) gegen Phosphorchlorid mitgetheilt. Ich konnte damals nichts Bestimmtes über die Reaction sagen. Ich habe nun die Reaction etwas weiter studirt und theile die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Wendet man auf ein Molekül des Körpers zwei Moleküle Phosphorchlorid an, so erhält man im Wesentlichen die Resultate, welche in meiner ersten Notiz kurz besprochen wurden. Es bildet sich ein klares Oel, welches durch Wasser unter Bildung eines festen Produktes leicht zersetzt wird. Dieses feste Produkt ist nichts Anderes als ein Theil des unveränderten Körpers, welcher der Einwirkung des Phosphorchlorids entgangen ist. In der wässrigen Lösung aber ist ein neuer fester Körper enthalten, von dem unten die Rede sein wird. Diese im Wasser lösliche Verbindung habe ich anfänglich nicht entdeckt, und deshalb glaubte ich, dass bei der Zersetzung des Chlorids durch Wasser die ursprüngliche Verbindung zurückgebildet werde.

Vier Moleküle Phosphorchlorid wurden jetzt auf ein Molekül des Körpers angewandt. Die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen eingeleitet und ging dann ruhig bis zum Ende fort. Schliesslich wurde etwas erhitzt, um Phosphorchlorid abzutreiben, und dann das Produkt in wenig Wasser gegossen. Anfänglich scheidet sich ein klares Oel aus. Dieses zersetzt sich allmählig und es bleibt dann eine feste Verbindung, theilweise ungelöst. Diese Verbindung wurde abfiltrirt und getrocknet

[1]) Diese Ber. VIII, S. 1408.

und erwies sich bei der Untersuchung als eine neue Säure. Aus dem Wasser, welches zur Zersetzung des Chlorids diente, konnte ziemlich viel der neuen Verbindung mit Aether ausgezogen werden. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus der conc. Lösung in Blättchen, welche schwach gelb gefärbt sind. In Alkohol ist sie ausserordentlich leicht löslich. Sie löst sich in wenig kohlensaurem Kalium und scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ab.

In zwei Versuchen habe ich ein Oel erhalten, welches durch Wasser nicht zersetzbar war. Dieses löste sich in Kalilauge und liess sich durch Säuren scheinbar unverändert aus der Lösung ausfällen. Von der Natur dieses Oeles weiss ich nichts Näheres.

Wird das Produkt der Einwirkung von Phosphorchlorid auf den Körper $C^{12} H^{16} O^6$ längere Zeit erhitzt, so wird es allmählig beinahe fest und sieht aus wie ein Harz. Diese Verbindung habe ich analysirt, habe aber wenig übereinstimmende Zahlen bekommen. Es scheint als ob Condensation und Zersetzung durch die Wärme bewirkt werden.

Versucht man das Chlorid zu destilliren, so erfolgt beinahe vollständige Verkohlung. Wenige Tropfen einer farblosen hochsiedenden Flüssigkeit gehen über, aber die Menge ist zu klein, um eine Untersuchung zu erlauben. Durch Wasser wird diese Flüssigkeit zersetzt, und das gebildete Produkt ist fest. Dieses konnte auch nicht untersucht werden.

Aus meinen Versuchen glaube ich schliessen zu dürfen, dass, wenn zwei Moleküle Phosphorchlorid auf ein Mol. $C^{12} H^{16} O^6$ einwirken, ein flüssiges Chlorid gebildet wird, welches durch Wasser zersetzt wird und dabei eine neue Säure liefert. Ich habe diese Säure nicht untersucht und weiss also nicht, wie sie sich von dem ursprünglichen Körper ableitet. Da man sie scheinbar in beliebiger Menge darstellen kann, so verspricht die Untersuchung interessante Resultate. Einstweilen aber werde ich nicht weiter darüber arbeiten, denn, obwohl ich glaube das Recht zu der Untersuchung durch meine erste Notiz erworben zu haben, ist es möglich, dass dieses Feld gleichzeitig in Wislicenus' Laboratorium bearbeitet wird; und da ich so weit vom Schauplatz entfernt bin, hätte ich dann einen Nachtheil. Sollte es sich aber herausstellen, dass die Untersuchung von Wislicenus nicht ausgeführt wird, so werde ich diese neue Säure sobald als möglich in grösserer Menge darstellen, um ihren chemischen Charakter zu erforschen.

Williams College, U. St. A., December 1875.

4. H. Abeljanz: Ueber Benzolkalium.

(Eingegangen am 26. Decbr. 1875; verl. in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich die Bildung eines Benzolkaliums durch Einwirkung von Kalium auf Benzol bei einer Temperatur von 240—250° kurz erwähnt. Neuerdings habe ich diesen Körper in etwas grösserer Menge dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Darstellung und Eigenschaften von Benzolkalium. Das Benzolkalium bildet sich, wenn man entwässertes Benzol mit blankem Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Reaction beginnt schon zwischen 150—190°; sie geht vollständig vor sich, wenn man die Röhren circa 7 Stunden lang bei einer Temperatur von 230—250° erhält. Hat man keinen Ueberschuss von Benzol genommen, so ist dieses nach erfolgter Reaction vollständig verschwunden und der Röhren-Inhalt besteht aus einer trockenen, blauschwarzen, krystallinischen Masse, welche als Ganzes nierenförmig gebildet erscheint. Mitunter, wenn die Röhren weit genug sind und das Kalium in kleinen runden Stücken genommen wird, sieht man einzelne, um ein kleines Kaliumkügelchen radial gruppirte sternförmige Bildungen. Das Benzolkalium ist im Ueberschuss von Benzol unlöslich, an die Luft gebracht entzündet es sich fast augenblicklich mit explosiver Heftigkeit und Verbreitung eines an Diphenyl erinnernden Geruches. Mit Aethylbromür, mit Wasser, mit Jod in Benzollösung zersetzt es sich unter stürmischer Reaction. Da eine directe Analyse desselben nicht ausführbar war, so handelte es sich um die Untersuchung der unmittelbaren Derivate.

Einwirkung von Aethylbromür. Um zu entscheiden, ob das Reactionsprodukt zwischen Benzol und Kalium durch Addition oder durch Substitution gebildet worden sei, liess ich, unter einer Benzolschicht, Aethylbromür auf dasselbe einwirken. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung einer braunrothen Masse, welche nach einiger Zeit das noch unveränderte Benzolkalium einschliesst und so die weitere Einwirkung von Aethylbromür verhindert. Die Zersetzung wird daher erst nach gelindem Erwärmen im Wasserbade vollständig zu Ende gebracht. Da das Auftreten von Aethylen nach einer vorläufigen Probe nahe lag, so wurde das entweichende Gas bei weiteren Versuchen durch Brom geleitet. Ich untersuchte zunächst das durch Brom aufgenommene Produkt.

Es wurde durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von überschüssigem Brom getrennt, dann gewaschen und mit starker Schwefel-

[1]) Diese Berichte V, 1027.

säure entwässert. Nach so erfolgter Reinigung resultirte eine farblose leichtbewegliche, süsslich riechende Flüssigkeit, die bei 129° siedete, welche Eigenschaften bekanntlich das Aethylendibromür charakterisiren. Demnach war das bei der Reaction entweichende Gas Aethylen C_2H_4; zudem konnte noch Wasserstoff nachgewiesen werden.

Das braunrothe rückständige Hauptprodukt wurde, um es von Bromkalium zu trennen, wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen, die Benzollösung im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Kohlensäurestrom destillirt. Das Destillat erstarrte, bis auf einige ölige Tropfen, welche zuerst übergegangen waren, zu einer festen Masse, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und zuletzt aus Benzol als ein schneeweisser Körper ausschied. Die nähere Untersuchung ergab nun, dass der Körper nichts anderes sei als Diphenylbenzol C_6H_5—C_6H_4—C_6H_5. Er schmolz bei 205°, sublimirte je nach der Temperatur in kleinen irisirenden Blättchen oder in reifähnlichen Krystallen. Bei rascher Sublimation im Becherglas bildete er schneeweisse, zusammenballende Flocken. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	94.00	93.91
H	6.27	6.09

Um die Identität des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Riese's Diphenylbenzol noch weiter zu begründen, wurde er nach G. Schultz[1]) in Eisessig mit dem fünffachen Gewichte Chromsäure oxydirt. Die gewonnene Säure zeigte alle Eigenschaften der Paradiphenylcarbonsäure: C_6H_5—C_6H_4—COOH. Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Die durch Sublimation der Säure erhaltenen grossen, langen, glänzenden Nadeln zeigen dagegen constant den Schmelzpunkt 218° an. Es wurde ferner durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit trocknem Salzsäuregas der Diphenylcarbonsäure-Aethyläther

$$C_6H_5\text{—}C_6H_4\text{—}COOC_2H_5$$

dargestellt, der nach dem Umkrystallisiren bei 46° schmolz[2]). Schliesslich wurde noch die Säure durch weitere Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure übergeführt. Sowohl die Sublimation der Säure ohne vorherige Schmelzung als auch der Bariumgehalt des schwerlöslichen Barytsalzes bewiesen, dass die gewonnene Säure identisch sei mit der Terephtalsäure COOH—C_6H_4—COOH.

Für die Erklärung der Reaction zwischen Benzol und Kalium schien es mir wichtig, auch das bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Aethylbromür auf Benzolkalium erhaltene Oel zu unter-

[1]) Diese Berichte VI, 415.

[2]) O. Doebner, Annal. d. Chem. u. Pharm. 172.

suchen. Aus einem kleinen Destillirkölbchen mit eingesenktem Thermometer wurde es fractionirt. Es ging anfangs fast alles, bis auf eine Spur Diphenyl, gegen 225° über.. Bei wiederholter Destillation siedete es ziemlich constant bei 222°. Es war eine dicke, gelbe, anisartig riechende Flüssigkeit. Wegen der geringen Quantität derselben konnte sie nicht eingehend untersucht werden. Ich musste mich daher nur auf die Elementaranalyse beschränken. Sie gab folgende Werthe:

C 88.7
H 10.4.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel $C_6 H_8$. Es liegt hier wahrscheinlich ein durch H_2-Aufnahme entstandenes, aus der Aromatischen — in die Fettreihe übergegangenes Condensationsprodukt n . $C_6 H_8$ vor.

Einwirkung von Wasser. Nach meiner vorläufigen Mittheilung liefert das Benzolkalium bei langsamer Zersetzung an der Luft unter einem Exsiccator und ferner mit Wasser unter einer Benzolschicht Diphenyl. Bei Wiederholung dieser Reaction habe ich dieselbe Thatsache constatiren können. Da ich jetzt mit etwas grösserer Menge Benzolkalium arbeitete, so war es mir möglich, auch die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige braungelbe Masse näher zu untersuchen. Dabei fand ich, dass weitaus die Hauptmasse des Reactionsproduktes zwischen Benzolkalium und Wasser Diphenylbenzol ist. Diphenyl im Verhältnisse zu jenem Kohlenwasserstoff entsteht nur in minimalen Quantitäten. Auch bei dieser Zersetzung entsteht von dem oben erwähnten flüssigen Kohlenwasserstoff (n . $C_6 H_8$); nach dem eigentlichen Hydrür $C_6 H_8$ des Benzols habe ich unter Beobachtung nöthiger Maassregeln vergebens gesucht.

Die Ausbeute an Diphenylbenzol bei der Zersetzung des Benzolkaliums mit Aethylbromür oder mit Wasser ist eine reichliche. Aus dem rohen Produkt kann das Diphenylbenzol vortheilhafter durch Destillation im Kohlensäurestrom oder, nach dem Trocknen des rohen, von Bromkalium resp. Kaliumhydroxyd befreiten Produktes direct durch Sublimation gewonnen werden. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol schmilzt es bereits gegen 200°.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Benzolkaliums nach diesen Umsetzungen lässt sich vor allem dahin beantworten, dass es ein Substitutions- und nicht Additionsprodukt sein kann; und zwar ein einfaches $C_6 H_5 K$ und ein zweifaches $C_6 H_4 K_2$. Denn es zersetzt sich sowohl durch Aethylbromür als auch durch Wasser und liefert als Hauptprodukt Diphenylbenzol: $C_6 H_5 - C_6 H_4 - C_6 H_5$; neben diesem äusserst wenig Diphenyl $C_6 H_5 - C_6 H_5$. Und weil in den Einschmelzröhren kein Druck vorhanden ist, so muss der im Benzol substituirte Wasserstoff als Kaliumwasserstoff gebunden sein

und von diesem rührt auch vermuthlich die explosive Eigenschaft des Benzolkalinms her.

Ich glanbe daher aus diesen Reactionen, vorläufig, die Formeln

$$C_6H_5K + C_6H_4K_2 \text{ oder } \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \;| \\ C_6H_4K \end{array} + C_6H_5K$$

für die Kaliumverbindungen des Benzols ableiten und die Umsetzungen mit Aethylbromür nnd Wasser durch folgende Gleichnngen erklären zu können:

$$\begin{pmatrix} C_6H_5K \\ C_6H_4K_2 \\ C_6H_5K \end{pmatrix} + 4C_2H_5Br = 4KBr + 2H_2 + 4C_2H_4 + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} C_6H_5K \\ C_6H_4K_2 \\ C_6H_5K \end{pmatrix} + 4H_2O = 4KOH + 2H_2 + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

Nur ein geringer Theil des C_6H_5K entgeht der Diphenylbenzolbildung und liefert für sich Diphenyl:

$$\begin{pmatrix} C_6H_5K \\ C_6H_5K \end{pmatrix} + 2H_2O = 2KOH + H_2 + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

Auch ein condensirtes Benzolkalinm wie $\begin{array}{c} C_6H_4K \\ \vdots \\ C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4K \end{array}$ wäre im Stande,

aber nur durch Aufnahme von H_2, Diphenylbenzol zu liefern.

Diese auffälligen Reactionsverhältnisse veranlassten mich, das Diphenylbenzol in dem ursprünglichen Reactionsprodukt zwischen C_6H_6 und K_2 zn suchen. Es konnte aber weder durch wiederholtes Ausziehen des Benzolkaliums mit siedendem Benzol, noch durch directes Erhitzen resp. Sublimation irgend welche erhebliche Mengen von Diphenylbenzol gewonnen werden. Letzterer Versuch gab ein negatives Resultat. Nur eine Spnr einer gelblich gefärbten Snbstanz hinterliess die Benzollösung nach dem Verdunsten. Es war allerdings Diphenylbenzol vorhanden, die Menge desselben reichte aber kaum für zwei Schmelzpunktbestimmungen. Die gleiche Quantität von Benzolkalium, welche zu diesem Versnche angewaudt war, gab nach der Zersetzung mit Wasser über 4 Gramm Diphenylbenzol. Es war offenbar jene minimale Quantität Diphenylbenzol beim directen Ansziehen durch die während der Manipulation unvermeidliche Fenchtigkeit gebildet worden.

Zürich, Universitätslaboratium, December 1875.

5. W. Leppert: Ueber die Oxydation des Dibenzyls und die Constitution seiner Derivate.

(Eingegangen am 29. Decbr. 75; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nacb den Untersnchungen von Stelling und Fittig [1]) bildete das Dibenzyl eine seltene Ausnahme nnter den aromatischen Kohlenwasserstoffen insofern es sich nicht oxydiren liess.

In seiner Arbeit über Benzinkörper [2]) erwähnt Zincke, dass er veranlasst durch die theoretische Möglichkeit der Oxydation des Dibenzyls zu Dibenzoyl diese Reaction durchzuführen versucbt, nach längerem Kocben des Dibenzyls mit Chromsäure-Gemisch jedocb nur kleine Mengen Benzoësäure erbalten habe.

Da das Dipbenyl, das nach früheren Angaben ebenfalls als nnoxydirbarer Koblenwasserstoff angeseben wurde, bei Anwendung von Chromsäure und Eisessig, wie neuere Untersucbnngen gezeigt haben, sich oxydiren lässt nnd da zweitens nacb den letzten Radziszewski'scben Arbeiten [3]) Desoxybenzoin und Benzil als Zwischenprodukte der Oxydation des Dibenzyls betracbtet werden können: so habe ich angeregt durch diese Thatsachen die Oxydation des Dibenzyls von Neuem unternommen.

Dibenzyl in Eisessig gelöst nnd mit Cbromsäure versetzt oxydirt sich sebr merklicb, wobei die ganze Masse sich rasch grün färbt; die vollständige Oxydation verläuft jedoch trotz Anwendung eines so energischen Oxydationsmittels nur langsam.

Es entstebt aber bei dieser Oxydation weder Desoxybenzoin $C_6H_5CO - CH_2C_6H_5$, nocb Benzil $C_6H_5CO - CO - C_6H^5$; sondern eine Säure, welche bei 119—120° C. schmilzt nnd alle Eigenschaften der Benzoësäure besitzt. Diese Säure sublimirt und verbrannt gab:

C = 68.75 pCt.	nnd Benzoësänre	C =	68.85
H = 4.80	verlangt	H =	4.91.

In derselben Weise verläuft der Process bei Oxydation des Dibenzyls mit hypermangansaurem Kali in alkaliscber Lösung nnd mit Chromsänregemiscb. Bei Anwendnng des letzteren Oxydationsmittels habe ich die frübere Zincke'sche Beobachtung bestätigt gefunden.

Da Desoxybenzoin nnd Benzyl bei der Oxydation gleichfalls Benzoësäure liefern, so babe ich die Oxydation von Zeit zu Zeit nnterbrocben und den in CO_3Na_2 nnlöslicben Theil auf diese Körper ge-

[1]) Ann. d. Chemie und Pharm. 137—257.
[2]) Diese Berichte IV, 826.
[3]) Diese Berichte VI, 489 und VIII, 756.

prüft, stets aber nur unoxydirtes Dibenzyl gefunden. Hieraus lässt sich also schliessen, dass bei der Oxydation des Dibenzyls

$$C_6H_5 --- CH_2 --- CH_2 --- C_6H_5$$

gleichzeitig Spaltung des Moleküls und Oxydation beider CH_2 eintritt.

Diesen Oxydations-Vorgang des Dibenzyls suchte ich zur Ermittelung der Constitution der Dibenzylderivate zu verwerthen, über welche bis jetzt nach Kade's Untersuchungen [1]) nur so viel bekannt war, dass Disulfodibenzyl beim Schmelzen mit Kali neben Dioxydibenzyl noch Paraoxybenzoësäure liefert. Dass also die Gruppen SO_3H und CH_2 wahrscheinlich sich in der Para Stellung befinden.

Ich fing mit der Oxydation der Nitroverbindungen an.

Nach den Untersuchungen von Stelling und Fittig (l. c.) sind zwei isomere Nitroderivate dieses Kohlenwasserstoffs bekannt: das Dinitrodibenzyl $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, welches bei 166—167° C. schmilzt und das Isodinitrodibenzyl, welches bei 74—75° C. schmilzt. Beide waren durch directe Einwirkung von NO_3H unter Abkühlen erhalten.

Ich habe dieselbe Methode benutzt, es jedoch vortheilhaft gefunden Salpetersäure von 1.52 spec. Gew. anzuwenden. Der grössere Theil der gebildeten Nitroverbindungen scheidet sich dann aus, während der kleinere im sauren Filtrat gelöst bleibt und aus diesem nach Zusetzen von Wasser niedergeschlagen wird. Der unlösliche Theil schmilzt meistens gegen 120—130° C., der in der Säure lösliche niedriger als bei 75° C.

Der erste besteht hauptsächlich aus Dinitrodibenzyl, der zweite aus Isodinitrodibenzyl; beide werden nach wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol, mit den von oben erwähnten Forschern beschriebenen Eigenschaften erhalten. Jedoch fand ich den Schmelzpunkt des ganz reinen in schweren, weissen, langen Nadeln krystallisirten Dinitrodibenzyls bei 178₀ C.

Die Reinheit beider Substanzen wird durch nachstehende Analyse bewiesen:

Gefunden bei Dinitrodibenzyl.	Gefunden bei Isodinitrodibenzyl.
C = 62.05	C = 61.54.
H = 4.57	H = 4.38.

Die Formel $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ verlangt C = 61.76 und H = 4.41.

Dinitrodibenzyl versuchte ich anfangs mit Fittig'schem Chromsäure-Gemisch zu oxydiren, nach dreitägigem Kochen aber war die Substanz fast unversehrt geblieben. Erst nach Auflösen in Eisessig und Zusetzen von Chromsäure oxydirte es sich zu einer Säure, welche bei 233—235° C. schmolz und alle Eigenschaften der Paranitrobenzoësäure besass. In seinem Barytsalz wurden Ba = 28.21 pCt. gefunden; die Formel $(NO_2) --- C_6H_4 --- COO$ ba verlangt 29.08 Ba pCt.

[1]) Diese Berichte VII, 239.

Bei der Bestimmung des Krystallisationswassers wurden 15.4 pCt. H_2O gefunden und $2\frac{1}{2}$ aq verlangt 16.1 pCt.

Die Ausbeute an Säure betrug über 50 pCt. Die Bildung einer anderen Nitrosäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach obigem Oxydationsvorgange muss also im Dinitrodibenzyl jede NO_2-Gruppe mit einem Benzolkern verbunden sein und gegen CH_2 sich in der Para-Stellung befinden.

Das Dinitrodibenzyl wird also als Diparanitrodibenzyl zu bezeichnen sein:

$$\underset{4}{NO} - C_6H_4 - \underset{1}{CH_2} - \underset{1}{CH_2} - C_6H_4 - \underset{4.}{NO_2}$$

Das Isodinitrodibenzyl oxydirte sich schon ziemlich leicht mit Fittig'schem Chromsäure-Gemisch. Das einzige Oxydationsprodukt, welches ich erhalten konnte, war identisch mit der aus Dinitrodibenzyl erhaltenen Säure, d. h. war Paranitrobenzoësäure. In seinem Barytsalz wurde 29.15 pCt. Ba gefunden. Die Paranitrobenzoësäure entsteht aber hier in viel geringerer Menge, so habe ich z. B. von 5 Gr. Isodinitrodibenzyl nur 1.5 Gr. Paranitrobenzoësäure erhalten, und nicht sogleich in so reinem Zustande wie bei der Oxydation des Diparanitrodibenzyls.

Diese Oxydation habe ich wegen des so eigenthümlichen Resultats mehrere Mal wiederholt, stets aber mit demselben Erfolg. Neben Paranitrobenzoësäure konnte ich niemals eine andere Säure finden.

Aus diesem Oxydationsvorgange muss man also schliessen, das hier eine Nitrogruppe sich in derselben Lage wie bei dem Diparanitrodibenzyl befindet; oder dass der Körper der unter dem Namen Isodinitrodibenzyl bekannt ist, ein Gemisch vom Diparanitrodibenzyl mit einem isomeren Dinitrodibenzyl ist.

Die erste Ansicht scheint mir jedoch mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben und nach der bekannten Zersetzbarkeit einiger Orthokörper bin ich vorläufig geneigt anzunehmen, dass dem Isodinitrodibenzyl folgende Consitution zukommt:

$$\underset{2}{NO_2} - C_6H_4 - \underset{1}{CH_2} - \underset{1}{CH_2} - C_6H_4 - \underset{4.}{NO_2}$$

Mit der weiteren Erforschung der Constitution dieser Körper beabsichtige ich mich noch zu beschäftigen.

Bei der Reduction des Dinitrodibenzyls mit Zinn und Salzsäure haben Stelling und Fittig (l. c.) Diamidodibenzyl erhalten; da nun die Stellung des NH_2 dieselbe wie die des NO_2 sein muss; so ist der Körper als ein Diparamidodibenzyl aufzufassen.

Bei der Einwirkung des Broms auf Dibenzyl haben dieselben Forscher Mono-, Di- und in kleiner Menge Tri- und Hexabromdibenzyl erhalten. Von diesen Derivaten habe ich das Dibromdibenzyl

ebenfalls der Oxydation unterworfen. Die von mir angewandte Substanz besass alle ihr zugeschriebenen Eigenschaften. Schmolz bei 114—115° C. Bei Anwendung von Fittig'schem Chromsäure-Gemisch oxydirt sich das Dibromdibenzyl entsprechend leicht zu einer Säure, welche nach dem Auskrystallisiren aus Alkohol, bei 245—246° C. schmolz und die Eigenschaften der Parabrombenzoësäure besass. In seinem Barytsalz wurden 25.65 pCt. Ba gefunden, während die Formel Br ··· C_6H_4 ··· COO ba 25.6 pCt. verlangt.

Die Ausbeute an Säure betrug 60 — 70 pCt. der theoretischen Menge.

Das Dibromdibenzyl enthielt also in jedem Benzolkern ein Bromatom und jedes in der Lage der Para-Verbindungen. Es ist also Diparabromdibenzyl.

Monobromdibenzyl habe ich nicht oxydirt. Ueber die Stellung des Broms in demselben kann jedoch kein Zweifel sein, weil, wie ich gefunden habe, das chemisch reine Monobromdibenzyl bei weiterem, vorsichtigen Bromiren in chemisch reines Diparabromdibenzyl übergeht, also Parabromdibenzyl sein muss.

Königsberg in Pr., chemisches Univ.-Laboratorium.

---

6. Alex. Naumann: Zur Wärmecapacität einatomiger Gase.

(Eingegangen am 30. December 1875.)

Die sinnentstellende Deutung, welche A. Kundt und E. Warburg[1]) in Erwiderung auf meine Notiz[2]) über die Wärmecapacität der Gase, insbesondere des Quecksilberdampfs, einer Stelle meiner vor 8 Jahren veröffentlichten Abhandlung[3]) über specifische Wärme der Gase gegeben haben, macht eine berichtigende Antwort unerlässlich. Die betreffende Stelle meiner Abhandlung lautet:

„Minimalgrenze der specifischen Wärme".

„Die Anwendbarkeit der zur Berechnung der specifischen Wärme aufgestellten Gleichung $\gamma' = (n + 5) . 0.034$ auf Körper mit einatomigen Molekülen — als welche Quecksilber und Cadmium gelten — erscheint zweifelhaft. Die betreffende Entscheidung hängt von der Beantwortung zweier Fragen ab. Bestehen die bis jetzt als einatomig bezeichneten Moleküle wirklich aus einem einzigen, seiner ganzen Masse nach gleichartigen Atom, und kann bei einem solchen Molekül überhaupt noch von einer von der Molekularbewegung zu sondernden selbstständigen Atombewegung die Rede sein? Die erste

[1]) Diese Ber. VIII, 1514.
[2]) Diese Ber. VIII, 1063.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLII, 264 bis 283.

Frage wenigstens lässt sich vorläufig nicht beantworten. Würde dieselbe bejaht nnd die zweite verneint, so ergiebt sich $\gamma' = 5 . 0.034 = 0.17$, zugleich als die niederste denkbare specifische Wärme für den Gaszustand. Jedenfalls wäre der experimentale Nachweis, dass diese specifische Wärme dem Quecksilber oder Cadmium zukomme, der sicherste Beweis nicht nur dafür, dass das Molekül beider Körper wirklich durch ein Atom gebildet wird, sondern auch dafür, dass die Moleküle der meisten anderen unzerlegten Körper aus zwei Atomen, nnd nicht aus einem Vielfachen von zwei Atomen, zusammengesetzt sind, und dass diejenigen des Phosphors und Arsens aus vier Atomen bestehen."

In der obigen Gleichung bezeichnet n die Anzahl der Atome im Molekül, nnd n . 0.034 ist die für die Bewegnng der Atome innerhalb des Moleküls aufzuwendende Wärmemenge. Da nun bei einem Molekül, welches aus nur einem seiner ganzen Masse nach gleichartigen Atom besteht, von zum Schwerpnnkt relativer Bewegung innerhalb des Moleküls nicht die Rede sein kann, so fällt für solche einatomige Gase die Atomenbewegungswärme selbstverständlich ganz weg und es bleibt nur die Molekularbewegnngswärme 3 . 0.034 und die für änssere Arbeit aufzuwendende Ausdehnungswärme 2 . 0.034, wesshalb für diesen Fall die specif. Wärme in der angeführten Stelle meiner Abhandlung ausgedrückt ist durch $\gamma' = 5 . 0.034 = 0.17$. Ich habe also selbst darauf aufmerksam gemacht, dass für einatomige Molekule nicht $n = 1$ in meine Formel einznsetzen ist, sondern der ganze die Atomenbewegung innerhalb des Moleküls betreffende Summand in Wegfall kommt, was nach seiner Bedeutung selbstverständlich ist.

Die specifische Wärme des als einatomig voransgesetzten Quecksilberdampfs habe ich also nach einem von mir gegebenen, die Atomigkeit der Moleküle berücksichtigenden Ansdruck zu 0.17 Wärmeeinheiten berechnet, bezogen auf das von der Gewichtseinheit Luft erfüllte Volum, welche Zahl genau dem auf Lnft = 1 bezogenen Beobachtungswerth von Kundt nnd Warbnrg 0.60 entspricht. Wenn der nämliche Zahlenwerth nun auch hervortritt, indem man in der Clausins'schen Formel, welche auf die jeweilige Anordnung der Atome zu Molekülen nicht näher eingeht, $\frac{K}{H} = 1$ setzt, so ist nun einmal diese Operation direkt nicht von mir vorgenommen worden, mithin die betreffende Behauptnng von Kundt nnd Warbnrg unzutreffend.

Höchst wunderlich erscheint das fernere Erachten von Kundt und Warhurg, dass die Antwort auf die Frage, ob für Quecksilber die gesammte Bewegungsenergie nur in Energie der Molekularbewegung bestehe, „vor dem entscheidenden Experiment nicht einmal gemnthmasst werden konnte", nachdem ich, wie die oben angeführte

Stelle meiner Abhandlung unwiderleglich darthut, mir 8 Jahre vor dem entscheidenden Experiment nicht nur diese Muthmassung erlaubt, sondern den ihr entsprechenden Werth genau so gross berechnet habe, wie Kundt und Warburg denselben jetzt durch den Versuch gefunden haben.

Sonach darf ich den Schluss- und Hauptsatz meiner neulichen Notiz [1]) vollständig aufrecht erhalten.

Giessen, 29. December 1875.

---

7. R. Blindow: Verbrennung des Diamanten als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 30. Decbr. 1875; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn der Diamant im Sauerstoffgase verbrennen soll, so muss er vorher vermittelst eines Knallgasgebläses auf seine Entzündungstemperatur gebracht werden. In Folge dieses Umstandes ist die Verbrennung des Diamanten nicht ganz mühelos und auch nicht ganz ohne Gefahr; auch wird dadurch die Verwendung sehr kleiner Splitter erschwert, da diese sich vor dem Knallgasgebläse nicht mit Leichtigkeit behandeln lassen und vor der Einbringung in das mit Sauerstoff angefüllte Gefäss leicht wieder erlöschen.

Diese Schwierigkeit kann dadurch umgangen werden, dass man zur Entzündung des Diamanten Magnesium verwendet.

Der Diamant wird auf ein kleines Stück Magnesiumband und dieses auf einen Thonscherben gelegt und mit ihm in eine Verbrennungsröhre geschoben, deren Länge etwa 200 Mm. beträgt, und welche mit einem Gasometer in Verbindung steht. Aus diesem lässt man einen Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre hindurch in ein mit Kalkwasser angefülltes Reagensglas so lange gehen, bis die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist. Nun wird die Stelle der Verbrennungsröhre, an welcher der Diamant auf dem Magnesium liegt, durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt. Nach kurzer Zeit verbrennt das Magnesium und entzündet den Diamanten, der nun bei mässigem Zufluss von Sauerstoff langsam verbrennt, während in dem Kalkwasser ein Niederschlag entsteht. Der Bunsen'sche Brenner wird in dem Augenblicke, in welchem das Magnesium verbrennt, ausgelöscht. Um zu verhindern, dass der Gasstrom kleine Mengen von Magnesia in das Reagenzglas überführe, kann man den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Glaswolle anfüllen.

---

[1]) Diese Ber. VIII, 1063.

Blättriger Graphit (v. Ceylon) ebenso behandelt, verbrennt nicht, eine Bestätigung der von G. Rose* (Pogg. Ann. 148, S. 523) beobachteten Thatsache, dass blättriger Graphit schwerer verbrennlich ist als Diamant.

Fraustadt, Dec. 1875.

---

8. H. Vohl: Die Bestandtheile des Mineralwassers der Birresborner Quelle nach der neuen Brunnenfassung.

(Eingegangen am 31. Deember 1875.)

Im Anschluss an meine frühere Notiz, das Birresborner Mineralwasser betreffend, theile ich nachfolgend die Resultate mit, welche die chemische Analyse dieses Wassers nach der in diesem Sommer vorgenommenen Fassung der Quelle ergehen hat.

Der Mineralbrunnen zu Birresborn war seit dem Jahre 1823 so gut wie gar keiner Reinigung unterworfen worden und es hatte sich im Laufe der Zeit in dem Brunnenschacht eine erhebliche Menge eines theils ockerartigen, theils thonigen Schlammes angesammelt, der auch mit organischen Substanzen, welche von oben in den unbedeckten Brunnenschacht hineingefallen waren, geschwängert war.

In dem Schlamm fanden sich ferner einige Kupfermünzen, die durch die Einwirkung des Mineralwassers sehr stark angegriffen waren und eine vollständig reine, metallische Oberfläche zeigten, ohne irgend eine Spur eines grünspahnähnlichen Niederschlags.

Der Brunnenschacht wurde bis auf den Felsen, aus welchem die Quellen entspringen, abgeteuft.

Es sind hauptsächlich drei Quellen, welche den Brunnen speisen und wovon sich eine im Südosten, eine im Südwesten und eine im Nordosten der Brunnenschachtssohle befindet, doch treten auch noch aus unzähligen kleinen Rissen und Klüften Kohlensäure und Wasser zu Tage.

Nach der Reinigung des Tümpels wurde derselbe zur Abhaltung der süssen Quellen mit einem gewölbten Decksteine überdeckt. Letzterer war in der Mitte mit einem 6- bis 7-zölligen Ausflussloche versehen, durch welches das Wasser und die Kohlensäure in dem Brunnenschacht emporsteigt.

Der Brunnenschacht ist von hartgebrannten Ziegeln aufgeführt, welche mit Kalk und Cementmörtel verbunden sind.

Die innere und äussere Wandfläche des Brunnenschachtes ist mit einem starken Cementanputz versehen.

Das Wasser wird vermittelst einer einfachen Zapfvorrichtung, welche 3 Fuss unter dem Abflussniveau des Brunnenschachtes angebracht ist, dem Brunnen entnommen.

Durch das beständige Aufsteigen des Wassers und der Kohlensäure ist das Wasser im Brunnenschacht in fortwährender Bewegung, die einen ockerartigen, gelben Absatz in dem Wasser suspendirt erhält und wodurch das Wasser schwach getrübt ist. Das zur Analyse verwandte Wasser musste deshalb vorher durch Decantiren oder Filtriren geklärt werden.

Das Wasser zur nachfolgenden Analyse wurde am 8. Juli 1875 geschöpft. Die äussere Lufttemperatur war + 15° C. und die des Wassers im Brunnenschacht + 11° C. Wie schon erwähnt, war das Wasser schwach gelblich getrübt, weshalb es theils durch Filtration, theils durch Decantiren geklärt wurde.

Das specif. Gewicht des Wassers war bei + 15° C. = 1.00567 Wasser = 1.00000.

Frisch dem Brunnen entnommen, giebt blaues Lackmuspapier die Reaction der freien Kohlensäure, die jedoch sehr bald beim Verdampfen in eine stark alkalische übergeht.

10.000 CC. = 10 Liter enthalten:

Doppeltkohlensaures Kali	0.9268
- - Natron . . .	19.6761
- - Lithion . . .	2.0988 [1])
- - Magnesia . .	9.1126
- - Kalk	2.2680
- - Eisenoxydul .	0.0242
Chlornatrium	2.5437
Bromnatrium	0.0031
Jodnatrium	0.0016
Schwefelsaures Natron	1.2075
Thonerde	0.3925
Kieselsäure	0.2501
Manganoxydul	Spuren
Chlorcäsium	Spuren
Chlorrubidium	Spuren
Phosphorsäure	Spuren
	38.5050.

Der Abdampfrückstand, direct bestimmt und bei 100° C. getrocknet, betrug 27.0900 pCt.

Zur Bestimmung der im Wasser enthaltenen freien Kohlensäure

[1]) Fresenius soll nur 0.0334 Grm. doppeltkohlensaures Lithion in dem Birresborner Wasser nachgewiesen haben.

wurde dasselbe am 4. October 1875 der Quelle entnommen. Lufttemperatur = 13° C.; Wassertemperatur = 11° C.

10.000 Th. Wasser ergaben = (10 Liter) 6.1185 Liter freie Kohlensäure bei 0° C. und 0.760 M. Barometerstand.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Kalkgehalt des Mörtels in erster Zeit auf die Bestandtheile des Wassers einen Einfluss haben wird. Es wird dieses schon dadurch bethätigt, dass das Innere des Brunnenschachtes, soweit das Wasser reicht, mit einem gelbbraunen Niederschlag bedeckt worden ist, der durch die Einwirkung des Kalkes auf das kohlensaure Eisenoxydul hervorgerufen wurde. Auch die Analyse deutet darauf hin, insofern das Wasser, vor der neuen Fassung, 0.2644 doppeltkohlensaures Eisenoxydul enthielt, wohingegen in dem Wasser nach der neuen Fassung nur noch 0.0242 nachgewiesen werden konnten. Auch ist der Kalkgehalt von 1.7380 vor der Fassung auf 2.2680 nach der neuen Brunnenfassung gestiegen. Die erhebliche Vermehrung des doppeltkohlensauren Natrons von 12.8090 auf 19.6761 und die des Chlornatriums von 0.3438 auf 2.5437 ist nur der Abhaltung der Süsswasserquellen zuzuschreiben.

Das Birresborner Mineralwasser ist demnach, abgesehen von seinem bedeutenden Lithiongehalt, als ein kräftig wirkender, alkalinischer, magnesiareicher Säuerling zu bezeichnen, dessen medicinische Wirkung durch den Lithiongehalt noch bedeutend vermehrt wird und dürfte in manchen Fällen Vichy und Bilin vollständig ersetzen.

Die Mittheilungen über die Bestandtheile des ockerartigen Quellenabsatzes behalte ich mir vor.

Cöln, den 23. October 1875.

---

9. H. Vohl: Vorläufige Notiz: „Eierconserven" betreffend.

(Eingegangen am 31. December 1875.)

Schon seit einigen Jahren kommen Eierconserven im Handel vor, welche einen Zusatz von Chlornatrium oder Rohrzucker enthalten und sowohl zu kulinarischen, wie auch zu technischen Zwecken Verwendung finden.

Durch den Zusatz fremder Stoffe, welcher zwischen 12 und 36 pCt. variirt, ist der Consument niemals sicher bezüglich des eigentlichen Werthes dieser Fabrikate, wenn nicht besondere Werthbestimmungen vorher vorgenommen werden. Es mag dieses die Ursache sein, warum die meisten Fabriken, welche mit Zusätzen arbeiten, nicht prosperiren.

In jüngster Zeit kommen Eierconserven aus der Fabrik von B. v. Effner in Passau im Handel vor, welche keinen fremden Zusatz

haben und nur durch einfaches Eindampfen im Vacuum und nachheriges Pulverisiren dargestellt sind.

Die Fabrik liefert drei verschiedene Fabrikate: Conserve des ganzen Eies, des Eidotters und des Eiweisses.

Die beiden ersten Fabrikate sind ein hellgelbes, weisses Pulver, welche, mit kaltem Wasser zusammengebracht, Emulsionen bilden, die alle Eigenschaften des frischen Eies resp. Eidotters besitzen. Das conservirte Eiweiss ist ein glasartiges, sandiges, schwach gelb gefärbtes Pulver, welches sich in lauwarmem Wasser fast vollständig auflöst und alsdann alle Eigenschaften des frischen Eiweisses zeigt. Sämmtliche Fabrikate können als Nahrungsmittel resp. zu kulinarischen Zwecken unbeschränkte Verwendung finden. Die Eidotter- und Eiweiss-Conserve können auch vortheilhaft zu technischen Zwecken resp. bei der Handschuhlederbereitung und beim Zeugdruck u. s. w. verwendet werden, wie die damit angestellten Versuche zur Genüge dargethan haben. Einen speciellen Bericht werde ich dieserhalb in den betreffenden Fachzeitschriften folgen lassen.

Die chemische Analyse der Effner'schen Eierconserven ergab die vollständige Abwesenheit aller fremden Zumischungen.

100 Gewichtstheile enthielten:

	Conserve des ganzen Eies.	Conserve des Eidotters.	Eiweisses.
Wasser bei 100° C. flüchtig	6.2900	4.7500	7.0000
Asche (Salze)	3.6338	2.6100	5.1545
Organische, verbrennliche Substanz und Verlust	90.0770	92.6400	87.8455
	100.0000	100.0000	100.0000.

Ferner enthielten 100 Gewichtstheile, bei 100° C. getrocknet:

	Conserve des ganzen Eies.	Conserve des Eidotters.
In Alkohol lösliche Bestandtheile	44.0744	50.1422
In Canadol (Petroleumäther) lösliche Bestandtheile	6.7400	7.1175
Albumin und Vitellin	45.3156	— / 40.0008
	96.1300	97.1605
Asche und Verlust	3.8700	2.8395
	100.0000	100.000.

Für die Beurtheilung der Reinheit und Güte der Conserve des ganzen Eies und des Eidotters ist die Menge der in Alkohol und Canadol löslichen Substanz maassgebend. Selbstverständlich darf die Wasser- und Aschenbestimmung nicht vernachlässigt werden.

Cöln, den 20. December 1875.

10. H. Salkowsky: Ueber ein Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 1. Januar 1876; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im ersten Heft dieser Berichte (VIII, S. 637) habe ich eines eigenthümlichen Bariumdoppelsalzes der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure Erwahnung gethan, indem ich jedoch damals die Frage offen liess, ob dasselbe nicht vielleicht als ein Gemisch anzusehen sei. Durch einige seitdem angestellte synthetische Versuche habe ich die Existenz dieses Doppelsalzes jetzt mit Sicherheit erwiesen.

Zunächst stellte ich das erwähnte Salz aus abgewogenen Mengen von Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure auf demjenigen Wege dar, welcher zuerst zur Beobachtung desselben geführt hatte, d. h. durch vorsichtiges Abdampfen der durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ abgesättigten Säuren. Die hierzu benutzte Paranitrobenzoësäure war durch Oxydation von Paranitrozimmtsäure dargestellt und ihre Reinheit durch Analyse des Bariumsalzes bewiesen (gef. 16.02 pCt. H_2O und 24.45 pCt. Ba; die Formel $(C_6H_4(NO_2)CO_2)_2Ba + 5H_2O$ verlangt 16.10 pCt. H_2O und 24.51 pCt. Ba). Das ausgeschiedene, einigemal mit wenig kaltem Wasser gewaschene Doppelsalz war wasserfrei und enthielt 32.46 pCt. Ba. Die Formel des benzoëparanitrobenzoësauren Bariums

$$C_6H_5 . CO_2 . Ba . CO_2 . C_6H_4(NO_2)$$

erfordert 32.3 pCt. Ba. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure schmolz bei 191°.

Der Umstand, dass das Doppelsalz wasserfrei ist, während die Bariumsalze der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure mit Krystallwasser krystallisiren, spricht dagegen, dass man es hier nur mit einem Gemisch zu thun hat. Man könnte freilich noch den Einwand machen, dass die Bildung eines wasserfreien Salzes sich durch die Anwendung höherer Temperatur bei seiner Darstellung erklärt. Es erübrigte daher den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur zu wiederholen.

Die hierzu erforderlichen Lösungen wurden wie oben aus im Verhältniss gleicher Moleküle abgewogenen Quantitäten Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure unter Anwendung einer solchen Menge Wasser hergestellt, dass sich beim Erkalten der ursprünglich heissen Lösung nichts ausschied. Bei allmähliger freiwilliger Verdunstung dieser Lösungen wurde jedesmal das in Rede stehende Doppelsalz in harten Krystalldrusen erhalten, jedoch nicht immer rein, sondern häufig durchwachsen von Blättchen gleichzeitig ausgeschiedenen paranitrobenzoësauren Baryts. Bisweilen schieden sich ausser den letzterwähnten Blättchen auch grössere durchsichtige Krystalle von paranitrobenzoësaurem Barium (durch die Analyse als solches constatirt)

aus und einmal wurde beobachtet, dass die so gebildeten Krystalle sich allmählig wieder auflösen, während die anfangs kleinen Krystalle des Doppelsalzes in demselben Masse an Grösse zunehmen. Das Doppelsalz, welches unter günstigen Umständen völlig rein und wasserfrei erhalten wird, bildet grosse, farblose, gelbliche oder schwach bräunliche Drusen linsenförmiger Krystallaggregate, sehr ähnlich denen des benzolsulfosauren Bariums. In gut ausgebildeten Krystallen wurde es nie beobachtet. Die Analyse zweier Krystallisationen ergab 32.24 und 32.42 pCt. Ba. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Säure schmolz regelmässig bei 192°.

Es wurde vorhin bemerkt, dass die Lösungen, aus denen sich das Doppelsalz bilden sollte, so verdünnt hergestellt wurden, dass sich beim Erkalten der ursprünglich heissen Flüssigkeit nichts ausschied. Dies ist nicht in aller Strenge richtig. Bei Anwendung von Paranitrobenzoësäure, welche durch Oxydation von Paranitrotoluol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt war — aber nur bei dieser — scheiden sich vielmehr jedesmal beim Erkalten und Stehen der Lösung über Nacht schmale, federfahnenartig zusammengesetzte Blättchen in geringer und, wie es scheint, constanter Quantität aus (auf je 5 Gr. des Säuregemisches, die zu ca. 150 CCm. gelöst waren, etwa $\frac{1}{5}$ Gr.) und erst in der von diesen abfiltrirten Lösung traten die oben beschriebenen Krystallisationserscheinungen ein. Da die erwähnten Blättchen nur aus Nitrobenzoësäure von bestimmter Darstellungsweise erhalten wurden, so lag es nahe, sie für das Bariumsalz einer die letztere verunreinigenden Säure zu halten, wofür auch ihr Bariumgehalt — etwas über 22 pCt. — zu sprechen schien. Allein die nähere Untersuchung dieses Salzes ergab, dass seine Säure reine Paranitrobenzoësäure ist (ber. $C = 50.30$, $H = 3.00$. Gef. $C = 50.67$, $H = 3.23$); der Schmelzpunkt wurde bei 238° gefunden. Das lufttrockene Salz gab weder bei 180° noch bei stärkerem Erhitzen im Röhrchen bis zur beginnenden Zersetzung die geringste Spur Wasser aus, so dass vorläufig nichts übrig bleibt, als es für ein saures Salz der Paranitrobenzoësäure von der Formel

$$(C_6H_4 . NO_2 . CO_2)_2 Ba + C_6H_4 . NO_2 . CO_2H$$

zu halten. Allerdings verlangt diese Formel nur 21.54 pCt. Ba, während die Analyse von drei verschiedenen Darstellungen 22.29, 22.55 und 22.42 pCt. ergeben.

Doppelsalze zweier organischer Säuren sind nicht neu. Nicklès[1]) beschrieb mehrere Salze der von Nöllner zuerst erhaltenen Butteressigsäure, Laurent[2]) ein Silbersalz der Nitrodragonasinsäure d. h.

[1]) Gmelin's Handbuch V, 115.
[2]) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 239.

der Anissänre und Nitranissänre, Ladenburg[1]) ein Bleidoppelsalz der Paramidobenzoësäure mit der Essigsäure. Ich glaubte die Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Gegenstand lenken zu dürfen, da derartige Doppelsalze sich unter Verhältnissen bilden können, wo ihre Bildnng unerwünscht ist und zu Irrthümern Veranlassung geben kann. So ist es mir, wie schon früher erwähnt, nicht unwahrscheinlich, dass Fittica's Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 180° ans einem derartigen Gemisch besteht, zumal er nenerdings zugegeben hat, dass seine Nitrobenzoësäure trotz sorgfältiger Reinigung nicht frei von Benzoësänre war. Meine Versnche über diesen Gegenstand beschränken sich vorläufig auf das beschriebene Bariumsalz, jedoch bin ich damit beschäftigt, sie durch Darstellung einiger anderer Salze zn vervollständigen.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, 31. Dec. 1875.

---

11. A. Hilger: Ueber Hesperidin.

(Mittheilungen aus dem Laboratorinm für angewandte Chemie nnd pharmacentischen Institnte der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Jan. 1876; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die ersten Angaben über diesen Körper verdanken wir Brandeo[2]) und Lebreton[3]) im Jahre 1828, welche Beide ziemlich gleichzeitig aus den nnreifen Früchten der Orangen Hesperidin darstellten. Lebreton, der dasselbe auch in Pomeranzen, Citronen und Limonen fand, stellte es aus den markigen Theilen der Früchte durch Extraction mit Wasser, Concentration des geklärten Saftes, Nentralisation mit Kalkwasser, vollständiges Eindampfen bis zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Ansfällen dieser Lösnng mit Essigsänre dar. Auf diese Weise wurde dasselbe als weisses Pulver oder in warzenförmigen Krystallen erhalten.

Im Jahre 1829 arbeitete Widemann[4]) ebenfalls mit unreifen Pomeranzen und isolirte einen Körper, der keinenfalls rein und mindestens sehr stark mit äpfelsaurem Kalk vermischt war. Später hören wir noch Landerer[5]) über den Gegenstand mit wenig verwerthbaren Anhaltspunkten nnd auch Jonas[6]), der unreife Pomeranzen mit saurem Landwein $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Jahre macerirte, um Hesperidin darzustellen

[1]) Diese Berichte VI, 130.
[2]) Archiv des Apothekervereines, Bd. XXVII.
[3]) Journ. d. Pharm., Juli 1828.
[4]) Repertor. d. Pharm. Bd. 32.
[5]) Repertor. d. Pharm. Bd. 32.
[6]) Archiv d. Pharm. 1847.

und auch einen Körper erhielt, der mit Lebreton's Hesperidin in seinem allgemeinen Verhalten übereinstimmmte. — Angaben von Richter[1]) und Ohme[2]) beziehen sich mehr auf das Stearopton des Bergamottöls und verdienen daher weniger Beachtung. Dagegen bringt uns das Jahr 1866 durch de Vry[3]) eine Notiz über ein Hesperidin, das aus den Destillationsrückständen von *Citrus decumana* auf Java gewonnen war, in die Hände von Wiggers gelangte und in grösseren Parthien im Will'schen Laboratorium von Dehn[4]) untersucht wurde. Dehn erklärte das Hesperidin für ein Glucosid, das leicht spaltbar sei in Hesperidinzucker und einen Spaltungskörper, der nicht näher untersucht wurde. Der Hesperidinzucker krystallisirt nach Dehn aus Alkohol oder aus einer Mischung von Alkohol und Aether, ist nicht gährungsfähig, von der Zusammensetzung des Mannits, dextragyn, reducirt alkalische Kupferlösung nur langsam und liefert mit Salpetersäure keine Oxalsäure. Auch sind Beziehungen zwischen dem Hesperidinzucker und dem ätherischen Oele der Blüthen der Orangen in dieser Arbeit ausgesprochen.

Die werthvollsten Beiträge zur Carakteristik des Hesperidins endlich gab uns Pfeffer[5]), der mich schon im Jahre 1871 persönlich auf das Auftreten von Sphärokrystallen in den reifen und unreifen Apfelsinen beim Behandeln mit Alkohol aufmerksam gemacht hatte, Sphärokrystalle, welche leicht löslich in verdünnten Alkalien, schwer löslich in Säuren und kochendem Wasser. Pfeffer wies Hesperidin in fast allen Theilen und Blattorganen der Apfelsinen nach, in grösster Menge in den noch unreifen Früchten, ebenso in Citronen, dagegen nicht in den Früchten von *Citrus decumana* und *Bigardia* des Marburger Gartens, ebensowenig in den Früchten von Citrus vulgaris Risso aus verschiedenen botanischen Gärten.

Wir verdanken ferner demselben Forscher in dieser Arbeit Versuche über Darstellung und weiteres chemisches Verhalten. Seine Darstellung geschah durch wiederholte Extraction der frischen oder unreifen Apfelsinen in zerquetschtem Zustande mit einer Mischung von Alkohol und Wasser mit kleinen Zusätzen von Kaliumhydroxyd, Uebersättigen dieses Auszuges mit Salzsäure, wodurch das Hesperidin unrein ausgeschieden wird, das durch öfteres Wiederholen dieser Procedur zu reinigen versucht wurde. Pfeffer, dem die pflanzenphysiologische Seite näher lag, bezeichnet das Hesperidin als stickstofffrei und beschäftigte sich nicht weiter mit der Feststellung der chemischen Natur dieses Körpers. Letztere Aufgabe hatte ich mir gestellt, wurde

---

[1]) Jahresbericht f. pract. Pharmac. XIV.
[2]) Archiv der Pharmac. 53.
[3]) Jahresbericht f. Pharmacogn. 1866.
[4]) Zeitschrift des Vereines f. deutsch. Zuckerindustrie 1865, Bd. XV.
[5]) Botanische Zeitung 1874.

jedoch mehrfach davon verhindert, eingehendere Versuche zu beginnen. Im Laufe des letzten Jahres war nun Hr. E. Hoffman auf meine Veranlassung mit dem Studium des Hesperidins beschäftigt, dessen Resultate ich zunächst, so weit dieselben feststehen, in Kürze mittheile. Jedoch möge zuvor noch der Notiz Rochleder's (Chem. Centralblatt 1874) gedacht sein, der bei Untersuchung des Hesperidin 2 Körper gefunden haben will, ohne jede spätere Angabe.

Die Versuche zur Darstellung von Hesperidin zeigten zunächst, dass die reifen Apfelsinen eine schlechte Ausbeute liefern und hier nur überhaupt der weisse, parenchymatere Theil der Früchte in Betracht kommen kann. Als bestes Material erwies sich die bittere, unreife, getrocknete Orangenfrucht des Handels (*Poma aurantii immaturi*) mit 5—8 pCt. Ausbeute an Hesperidin. Zur zweckmässigen Darstellung selbst kann folgendes Verfahren aufgestellt werden.

Das gröblich gepulverte Material wird zunächst mit kaltem Wasser extrahirt und hierauf wiederholt mit einer Mischnng von gleichen Theilen Wasser und Alkohol behandelt, der etwa 1 pCt. Kaliumhydroxyd zugesetzt war. Aus dieser Flüssigkeit wurde das Hesperidin durch Uebersättigen mit Salzäure in dichten Sphärokrystallen ausgeschieden, von gelblicher Farbe, bedeutende Mengen der Mutterlauge einschliessend. Der Reinigungsprocess erfordert vorsichtige Arbeit und wird zuerst durch Lösen des rohen Hesperidins in 5 pCt. Kalilauge in der Kälte eingeleitet. Diese Lösnng, mit grösseren Mengen von Alkohol versetzt, scheidet Verunreinigungen in Form brauner, harziger Massen aus, so dass die darüber stehende Lösung heller von Farbe wird und nach Uebersättiguug mit Salzsäure fast reine Hesperidinkrystalle lieferte. Rein weiss endlich kann das Hesperidin nur durch wiederholtes Auskochen mit Essigsäure enthaltendem Wasser erhalten werden.

Das Hesperidin krystallisirt aus Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren in feinen, weissen, mikroskopischen Nadeln, aus wässeriger alkalischer Lösung beim Uebersättigen mit Säuren in Spärokrystallen, aus alkoholischer, alkalischer Lösung nach dem Uebersättigen mit Säuren in Nadelaggregaten und Spärokrystallen von sehr voluminöser Beschaffenheit. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich (5000 Theile), löst sich dasselbe leichter in Alkohol und besonders heisser Essigsäure, dagegen nicht in Aether, Benzol, fetten oder ätherischen Oelen. Verdünnte Säuren sind beim längeren Kochen sogar ohne Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend unter Rothfärbung, reine Alkalien nehmen Hesperidin in der Kälte zu anfangs farblosen, später sich gelb und orange färbenden Flüssigkeiten auf. Baryt, Kalkhydrat, Kohlensäure, Alkalien, basisches Bleiacetat wirken mehr oder weniger lösend, Alkohol scheidet Hesperidin aus concentrirten Lösungen in Sphärokrystallen weiss aus, Metall-

salze sind ohne fällende Wirkung, alkalische Kupferoxydlösung wird beim Kochen nicht reducirt. Zwei Reactionen verdienen endlich zur Erkennung von Hesperidin noch Erwähnung:

1) Wird Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und nur vorsichtig erwärmt, so treten charakteristische Farbennüancen von Roth zu Violett auf.

2) Werden etwa 0.1 — 0.2 Grm. Hesperidin mit der 10fachen Menge concentrirter Kalilauge in einer Schaale so lange erhitzt, bis beginnende Schmelzung und Entfärbung eingetreten ist, so tritt nach Neutralisation mit einer Säure auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung entweder sofort eine grüne Färbung ein, oder nach Zusatz von Sodalösung eine durch Grün, Blau, Violett in's Roth übergehende Färbung auf, von gebildeter Protocatechusäure herrührend. (Selbstverständlich wird diese Reaction mit allen Glucosiden getheilt werden, welche mit Kaliumhydroxyd als Endprodukt Protocatechusäure liefern.) Die weiteren Versuche erstreckten sich auf Einwirkung von Fermenten, verdünnten Säuren bei höheren Temperaturen im zugeschmolzenen Rohre, Zersetzung mit Kaliumhydroxyd, Feststellung der Elementar-Zusammensetzung nebst Molecularformel, deren bis jetzt gewonnene Resultate ich einstweilen folgen lasse, da Hr. E. Hoffmann nach Abschluss seiner Arbeiten ausführlicher referiren wird.

1) Das Hesperidin von Brandes, Lebreton, Jonas, Pfeffer ist identisch.

2) Das Hesperidin De Vry's muss entweder als Gemenge oder als ein Drittes von Hesperidin und Murrayin (einen von De Vry beschriebenen Glucoside der Hesperideen) verschiedenes Glucosid betrachtet werden. Der Hesperidinzucker Dehn's hat mit dem Hesperidin Nichts zu thun.

3) Das Hesperidin ist ein Glucosid, welchem die Molecularformel $C_{18}H_{21}O_9$ vorerst gegeben werden darf.

4) Durch Einwirkung verdünnter Säuren spaltet sich Hesperidin in Glucose und einen krystallisirbaren Spaltungskörper von der Molecularformel $C_{12}H_{11}O_4$.

5) Das Hesperidin sowohl, als sein Spaltungskörper durch Säuren, erleiden durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd rasch einen Zerfall des Molecüles; unter den dabei entstehenden Zersetzungsprodukten ist ein alkoholartiger, flüchtiger Körper und eine wohlcharakterisirte Säure nachgewiesen. Als Endprodukt der Zersetzung mit Alkalien tritt Protocatechusäure auf.

Zum Schlusse folgen noch die Resultate der Elementaranalyse

von Hesperidin und dem Spaltungskörper durch Säuren. Die einzigen Elementaranalysen, welche bisher in der Literatur erwähnt sind, stammen aus der Arbeit von Pfeffer, welcher bei 130° getrocknetes Hesperidin der Elementaranalyse unterwarf. Bei 2 Bestimmungen fand er:

	C	H
1)	55.70 pCt.	5.98 pCt.
2)	55.63 -	5.90 -

Die Resultate von 4 Verbrennungen von Hesperidin mit Kupferoxyd im Sauerstoffatome lieferten folgende Zahlen:

1) Hesperidin mit Essigsäure gereinigt:

a) 0.1235 Substanz $=$ 0.2500 CO_2 $=$ 56,53 pCt. C
$=$ 0.0641 H_2O $=$ 5.78 pCt. H

b) 0.1060 Substanz $=$ 0.2190 CO_2 $=$ 56.34 pCt. C
$=$ 0.0544 H_2O $=$ 5.70 pCt. H

2) Hesperidin mit Alkohol gereinigt:

a) 0.1219 Grm. Substanz $=$ 0.2520 CO_2 $=$ 56.38 pCt. C
$=$ 0.0631 H_2O $=$ 5.75 pCt. C

b) 0.1392 Grm. Substanz $=$ 0.2881 CO_2 $=$ 56.45 pCt. C
$=$ 0.0722 H_2O $=$ 5.77 pCt. H

Es lässt sich hieraus eine procentische Zusammensetzung aufstellen von:

C	56.45
H	5.75
O	37.80
	100.00

Die Formel $C_{18}H_{21}O_9$ für Hesperidin verlangt:

C	56.69 pCt.
H	5.52 -
O	37.79 -

Der Spaltungskörper, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (1 pCt.) bei höherer Temperatur erhalten, gab bei der Elementaranalyse:

1) 0.1504 Grm. Substanz $=$ 0.3605 CO_2 $=$ 65.36 pCt. C
$=$ 0.0678 H_2O $=$ 5.01 pCt. H

2) 0.0904 Grm. Substanz $=$ 0.2160 CO_2 $=$ 65.16 pCt. C
$=$ 0.0392 H_2O $=$ 4.81 pCt. H

mithin eine procentische Zusammensetzung von:

			Die Formel $C_{12}H_{11}O_4$ verlangt:
C	65.2	C	65.75
H	4.9	H	5.02
O.	20.9		
	100.0		

$$C_{18}H_{21}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{11}O_4.$$

Erlangen, im Januar 1876.

---

12. Th. Zincke: Ueber α- und β-Dibenzylbenzol.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten (1873, S. 119) habe ich zwei Körper als Kohlenwasserstoff I. und II. beschrieben, welche ich neben Benzylbenzol (Diphenylmethan) bei der Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid und Benzol erhalten hatte. Beide Kohlenwasserstoffe zeichneten sich dadurch aus, dass sie in grossen, anscheinend einheitlichen Spiessen zusammenkrystallisirten, welche nur schwierig in die betreffenden Componenten zerlegt werden konnten. Bald darauf theilte A. Baeyer (diese Ber. 1873, S. 220) mit, dass er aus Methylal und Benzol durch Einwirkung von Schwefelsäure neben Benzylbenzol in grösserer Menge einen zweiten Kohlenwasserstoff erhalten habe, welcher sich leicht rein darstellen lasse und mit meinem Kohlenwasserstoff I. identisch sein müsse. Dies ist in der That der Fall, ich habe beide Kohlenwasserstoffe, da mir Hr. Baeyer eine grössere Quantität des von ihm erhaltenen Produktes freundlichst zur Verfügung stellte, auf das Genaueste vergleichen und ihre Identität feststellen können. Den zweiten Kohlenwasserstoff konnte Baeyer durch die erwähnte Reaction nicht gewinnen, doch deuten die von ihm beobachteten grossen spiessigen Krystalle darauf hin, dass derselbe ebenfalls, wenn auch nur in sehr geringer Menge, entstanden war.

Ich habe jetzt beide Kohlenwasserstoffe der Oxydation unterworfen, um ihre Constitution, welche durch Analyse und Bildungsweise noch nicht genügend festgestellt erschien, kennen zu lernen. Beide gehen durch Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Verbindungen über, welche der Formel $C_{20}H_{14}O_2$ entsprechen; beide charakterisiren sich dadurch als isomere Modificationen des Dibenzylbenzols $C_{20}H_{18}$ für welche ich sie auch in meiner ersten Mittheilung angesprochen habe. Die Oxydation verläuft demnach in der Weise, dass die beiden CH_2 Gruppen in CO Gruppen übergehen und die neu entstandenen Ver-

bindungen müssen demnach als eine besondere Art von Doppelketonen aufgefasst werden = $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CO - C_6H_5$.

Neben diesen Ketonen entstehen bei der Oxydation in kleinen aber mit völliger Sicherheit nachweisbare Mengen α- und β-Benzoylbenzoësäure: $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - COOH$. Kohlenwasserstoff I. liefert die α-Säure, Kohlenwasserstoff II. die β-Säure. Diese Bildung weist zunächst darauf hin, dass die Kohlenwasserstoffe, was Stellung der Seitenketten anbelangt, den beiden Benzyltoluolen, resp. den bis jetzt bekannten Benzoylbenzoësäuren entsprechen; man unterscheidet sie daher zweckmässig in ähnlicher Weise und bezeichnet I. als α oder 1 . 4 Dibenzylbenzol, II. als β oder 1 . 2 Dibenzylbenzol.

Die durch Oxydation entstehenden Ketone erscheinen dann ganz einfach als Dibenzoylbenzole.

Die oben erwähnten Säuren können natürlich nur dadurch entstehen, dass eine C_6H_5 Gruppe völlig wegoxydirt wird, während die Gruppe CH_2 in COOH übergeht; bei der ganz symmetrischen Stellung der beiden $CH_2 - C_6H_5$ erscheint dieses auffällig, doch habe ich bereits in Gemeinschaft mit Weber (diese Ber. 1874, S. 1153) bei den Dibenzyltoluolen eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht. Länger fortgesetzte Oxydation vermehrt die Menge der entstandenen Säuren nicht, ihre Bildung scheint also nur im ersten Moment der Oxydation stattzufinden und schon entstandenes Keton scheint nicht mehr in der angegebenen Weise spaltbar zu sein.

Das α-Dibenzoylbenzol $C_{20}H_{14}O_2$ wird am besten durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig dargestellt, die Ausbeute beträgt 80—90 pCt der berechneten. In Wasser ist das Keton unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich schwer, leichter in heissem, beim Erkalten scheidet es sich in flachen glänzenden Nadeln oder Blättchen aus. Auch in Aether ist es schwer löslich, die ätherische Lösung hinterlässt es in Form grösserer prismatischen Nadeln; bessere Lösungsmittel sind Chloroform und Eisessig, aus Chloroform wird es in grösseren keilförmig zugespitzten Krystallen erhalten, aus heissem Eisessig in glänzenden breiten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—160°; es ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines Geruchs nach Diphenyl.

Das β-Dibenzoylbenzol $C_{20}H_{14}O_2$ wird wie die α-Verbindung dargestellt, die Ausbeute ist jedoch bei Weitem geringer, da ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs unter heftiger Kohlensäureentwickelung zerstört wird.

Das β-Keton ist in den oben genannten Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslich und zeigt grösseres Krystallisationsbestreben. Man erhält es aus Alkohol, Aether oder Chloroform in grossen, rechtwinkligen Tafeln von schwach gelber Farbe, die häufig trichter- oder

treppenförmig aneinander gewachsen sind. Es schmilzt bei 145—146° und ist nicht unzersetzt flüchtig.

Zu weiteren Versuchen, namentlich zur Darstellung der den Ketonen entsprechenden Isoalkohole hat mein Material nicht ausgereicht, doch habe ich Hrn. Wehnen veranlasst, diese Lücke auszufüllen und wird derselbe in nächster Zeit die von ihm erhaltenen Resultate mittheilen. Aus den beiden Kohlenwasserstoffen habe ich dann noch die Nitroderivate darzustellen versucht, welche insofern Interesse verdienen, als sie mit dem Leukanilin und Rosanilin in naher Beziehung stehen können; eine Möglichkeit, auf welche ich bereits in der oben citirten Abhandlung hingewiesen habe und die später auch von Graebe und Caro (Ann. Chem. 179, 184) hervorgehoben worden ist. Leider haben meine Versuche, die Trinitroverbindungen herzustellen, keinen Erfolg gehabt; ich habe bis jetzt nur schlecht charakterisirte, meist harzige und zur Amidirung ungeeignete Körper erhalten können.

Marburg, Chemisches Institut, Januar 1876.

13. Alexander Saytzeff: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.

(Eingegangen am 8. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben uns entschlossen, die Resultate einiger Untersuchungen hier kurz mitzutheilen, da ihnen einerseits ein gewisses Interesse nicht versagt werden kann und andererseits die ausführliche Publication in den Annalen der Chemie erst nach geraumer Zeit möglich ist.

1. Die Synthese der Diallyloxalsäure von Michael Saytzeff.

Durch Einwirkung eines Gemenges von Jodallyl und Oxalsäureäthyläther auf granulirtes Zink bildet sich Diallyloxalsäureäther

$$C\left\{\begin{array}{l}C^3H^5\\ C^3H^5 \,.\, OH\end{array}\right. \atop \vdots \atop CO\,.\,OC^2H^5 ,$$

der eine farblose, bei 210° (uncorr.) siedende Flüssigkeit darstellt. Die Diallyloxalsäure krystallisirt, giebt ziemlich leicht lösliche, krystallisirende Barium-, Zink- und Silbersalze und verbindet sich mit vier Atomen Brom.

2. Die Synthese eines ungesättigten tertiären Alkohols aus der Reihe $C_nH_{2n-1}.OH$ von Michael und Alexander Saytzeff.

Reagirt man mit dem Gemisch von Jodallyl und Dimethylketon auf Zink, so bekommt man Allyldimethylcarbinol $\left.\begin{array}{l}C^3H^5\\ CH^3\\ CH^3\end{array}\right\} C\,.\,OH$ mit

einem Siedepunkt von 119° (uncorr.). Der Alkohol verbindet sich mit zwei Atomen Brom und giebt mit Essigsäureanhydrid Essigäther, der bei 136° (uncorr.) siedet.

3. Die Synthese eines ungesättigten tertiären Alkohols aus der Reihe $C_nH_{2n-3}.OH$
von Basilius Sorokin und Alexander Saytzeff.

Bei der Einwirkung einer Mischung von Jodallyl und Essigäther auf Zink bildet sich Methyldiallylcarbinol $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} C.OH$, das bei 157° (uncorr.) übergeht. Es verbindet sich mit vier Atomen Brom und giebt mit Essigsäureanhydrid Essigäther.

14. J. W. Brühl: Ueber substituirte Amidosäuren.

(Zweite Mittheilung).

(Eingegangen am 10. Januar 1876.)

In einer der Gesellschaft vor mehreren Monaten überreichten Mittheilung (diese Ber. VIII, 479) hatte ich die Ehre einige Untersuchungen über die Constitution der dreifach substituirten Amidosäuren vorzulegen, für welche Körper ich heute, wie dies auch Hr. Griess zu beabsichtigen scheint, den allgemeinen Namen der „Betaïne" vorzuschlagen mir erlaube. Ich bin seitdem bemüht gewesen, neue Repräsentanten dieser Klasse darzustellen, und wenngleich meine Untersuchungen noch zum Abschluss nicht gelangt sind, so möchte ich doch, um mir das ungestörte Arbeiten auf diesem Gebiete zu sichern, die bis dahin erzielten Resultate veröffentlichen.

Es sind ausser dem trimethylirten und dem triäthylirten Glycocoll (den Betaïnen par excellence) keine ähnlichen Substanzen in der fetten Reihe bekannt. Der Wunsch lag daher nahe, derartige Körper zunächst in der Propionreihe darzustellen. Durch Einwirkung von substituirten Ammoniaken auf

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \\ \alpha\text{-Chlorpropion-Ester} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \\ \beta\text{-Chlorpropion-Ester} \end{matrix}$$

sind zwei Arten isomerer Derivate zu erwarten. Ich stellte mir vor der Hand die Aufgabe, von der gewöhnlichen Milchsäure ausgehend Körper der ersteren Reihe zu gewinnen.

Darstellung von α-Chlorpropion-Ester.

Diesen Ester, welcher das Ausgangsprodukt für die in der Folge beschriebenen Versuche bildete, stellte ich mir zuerst nach dem von Kolbe in seinem Lehrbuch der organ. Chemie, I. Theil, angegebenen Verfahren dar, d. h. durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf trocknen milchsauren Kalk. Dies Verfahren giebt keine besonders günstige Ausbeute und ist im hohen Grade lästig in der Ausführung, indem schon beim Eintragen des milchsauren Kalks und des Phosphorchlorids in die Retorte eine äusserst lebhafte Reaction der beiden Körper, verbunden mit Ausstossen von Salzsäuredämpfen und unter Bildung von $POCl_3$ eintritt. Um diese unangenehme Operation zu vermeiden, versuchte ich es, den Ester aus Milchsäure selbst zu gewinnen. Dies gelingt in der That mit Leichtigkeit.

In eine mit PCl_5 beschickte Retorte mit aufsteigendem Kühler wird mittelst eines Scheidetrichters langsam möglichst entwässerte Milchsäure zufliessen gelassen. Das Phosphorchlorid verflüchtigt sich grösstentheils unter starker Erwärmung und Ausstossung von Salzsäuredämpfen. Ist alle Milchsäure eingetragen und zwar die der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.Cl \end{array} + 2HCl + POCl_3$$

entsprechende Menge, so wird die Retorte auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Nach schon einer Stunde ist die Reaction beendigt, erkennbar am Aufhören der Salzsäureentwicklung. Das erkaltete Produkt wird nun, ohne das $POCl_3$ vorher abzudestilliren, mit absolutem Alkohol unter Umschütteln nach und nach versetzt, bis keine HCl mehr entweicht; die Retorte steht hierbei in kaltem Wasser. Nach 24 Stunden wird das Produkt in viel kaltes Wasser gegossen, damit geschüttelt, der zu Boden gesunkene Ester vom Wasser getrennt, mit geglühter Pottasche getrocknet und destillirt. Das bei 143.5° Uebergehende ist reiner α-Chlorpropion-Ester. Ich habe mir auf diese Weise eine bedeutende Menge der Substanz dargestellt, die Ausbeute ist eine sehr befriedigende.

Einwirkung von $(C_2H_5)_3N$ auf α-Chlorpropion-Ester.

Durch Reaction von $(C_2H_5)_3N$ auf Chloressig-Ester entsteht bekanntlich ein direktes Additionsprodukt. Es schien von vorn herein fast zweifellos, dass durch Ersetzung des Chloressig-Esters durch Chlorpropion-Ester ein Körper ähnlicher Zusammensetzung entstehen würde, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CHCl + N(C_2H_5)_3 & = & CH - N(C_2H_5)_3\,Cl. \\ | & & | \\ CO.OC_2H_5 & & CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Die Reaction verläuft indessen aller Analogie zum Trotz ganz anders, und es ist mir bis dahin unter keinen und vielfach variirten Umständen gelungen, das Triaethyl-α-Propion-Betaïn zu erhalten.

Wird ein Gemisch von α-Chlorpropion-Ester und unterschüssigem Triäthylamin im zugeschmolzenen Rohr der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt, so erfolgt selbst nach tagelanger Einwirkung nur eine sehr geringe Umsetzung, welche sich durch Ausscheidung einer kleinen Menge krystallisirten salzsauren Triäthylamins documentirt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf ca. 200^0 ist der grösste Theil des Röhreninhalts fest. Die braune, theilweise vertheerte Masse ist von einer dunkel gefärbten Flüssigkeit umgeben. Beim Oeffnen des Rohrs machte sich ausserordentlich starker Druck bemerkbar, so dass ein Theil der Substanz herausgeschleudert wurde. Das Gas, welches hierbei entwich, bestand zum Theil aus Chloräthyl.

Das feste Röhrenprodukt wurde durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser gelöst und mit Barythydrat gekocht. Hierbei destillirte eine grosse Menge eines farblosen, ammoniakalisch riechenden Oels, welches sich durch Krystallform und Analyse des Platinsalzes als Triäthylamin erwies.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom Ba durch H_2SO_4 getrennt. Das Filtrat erstarrte beim Eindampfen zu einem hygroscopischen Krystallmagma. Dasselbe besteht aus Tetraäthylammoniumchlorid. Es wurde als solches erkannt durch die sehr charakteristische Krystallform des Platinsalzes und durch Analyse desselben, zum Ueberfluss wurde eine Theil des Chlorids der trocknen Destillation unterworfen und im Destillat das Triäthylamin durch Geruch, Siedepunkt, Krystallform und Analyse des Platinsalzes nachgewiesen.

Durch Einwirkung von Chlorpropion-Ester auf Triäthylamin war daher salzsaures Triäthylamin, Tetraäthylammoniumchlorid und Chloräthyl gebildet, was war aber aus dem Rest des Chlorpropion-Esters geworden?

Nach dem hier Erörterten ist der Vorgang bei Einwirkung der beiden Substanzen ein höchst verwickelter. Die Reaction verläuft gleichzeitig in verschiedenem Sinne, und diese neben einander vorgehenden Zersetzungen könnten durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + N(C_2H_5)_3 = N(C_2H_5)_3.HCl + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Acryl-Ester

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + N(C_2H_5)_3 = N(C_2H_5)_4Cl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\diagdown \\ \;|\quad\;\; >O \\ CO\diagup \end{array}$$

Milchsäure-Glycolid

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = C_2H_5Cl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\diagdown \\ \;|\quad\;\; >O \\ CO\diagup \end{array}$$

Es ist indessen sehr zu vermuthen, dass diese Gleichungen die auftretenden Zersetzungen durchaus nicht erschöpfend darstellen, sondern dass noch ein weiterer Zerfall der Moleküle auftritt, was durch die Theerbildung und durch den ausserordentlichen Druck, welcher in der Röhre entsteht, in hohem Grade wahrscheinlich wird.

Es ist mir nicht gelungen, in der braunen Flüssigkeit, welche von dem festen Röhrenprodukt getrennt worden war, ein Anhydrid der Milchsäure nachzuweisen. Dasselbe destillirte fast vollständig bei ca. 100° und besass den eigenthümlichen Geruch des Acryläthers. Sowohl der Siedepunkt als der charakteristische Geruch lassen vermuthen, dass der fragliche Körper in der That Acryläther war. Indessen erlaubte die geringe Menge dieser kostbaren Substanz keine Reinigung und die Elementaranalysen lieferten daher keine mit der Formel des Acryl-Esters übereinstimmenden Zahlen.

Nach den beschriebenen Versuchen mit Triäthylamin war kaum noch eine Hoffnung vorhanden, durch Einwirkung andrer Ammoniake zu Propion-Betaïnen zu gelangen. Indessen unternahm ich dennoch das Experiment. Ich wählte hierzu zunächst das Trimethylamin und was mit Triäthylamin nicht zu erreichen war, das gelang merkwürdiger Weise und ohne die mindesten Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Trimethylamin.

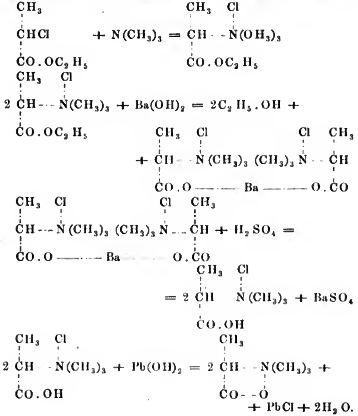
Einwirkung von Trimethylamin auf α-Chlorpropion-Ester.

Wird Chlorpropion-Ester mit einem Ueberschuss von Trimethylamin, beide in trockenem Zustande, in einem Glasrohr eingeschlossen, so beginnt bereits in der Kälte Ausscheidung kleiner Krystalle. Zur Beschleunigung der Reaction wurde die Mischung 12 Stunden im Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt krystalli-

sirt. Er besteht aus salzsaurem Trimethylamin und dem direkten Additionsprodukt von Trimethylamin und α-Chlorpropion-Ester. Die Vereinigung dieser beiden Körper gelingt mit der gleichen Leichtigkeit, wenn man sich einer wässrig alkoholischen Lösung von Trimethylamin bedient. Das Trimethylamin ist nach mehreren Stunden verzehrt und die eingedampfte Lösung hinterlässt eine Krystallmasse von der genannten Beschaffenheit.

Eine Trennung des salzsauren Trimethylamins von dem neuen Körper durch fractionirte Krystallisation der Platinsalze scheiterte an der ziemlich gleichen Löslichkeit dieser beiden Doppelverbindungen. Die Chloride wurden daher mit $Ba(OH)_2$ gekocht, bis alles $(OH_3)_3N$ entfernt war, hierauf der Baryt mit H_2SO_4 ausgefällt, ein Ueberschuss von frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ hinzugefügt, gekocht und das Filtrat eingedampft. Dasselbe erstarrt über H_2SO_4 zu einer anscheinend in Würfeln krystallisirenden, äusserst zerfliesslichen Masse.

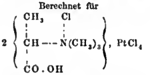
Das Trimethyl-α-Propio-Betaïn entsteht durch folgende Reactionen:



Das Trimethyl-α-Propio-Betaïn reagirt völlig neutral, ist geruchlos und besitzt einen gewürzhaften und sehr süssen Geschmack; es ist in hohem Grade hygroskopisch. Die etwa 2 bis 3 Mm. dicken Krystalle zerfliessen an der Luft in wenig Augenblicken, in Alkohol sind dieselben leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Die äusserst grosse Zerfliesslichkeit dieses Körpers liess eine Elementaranalyse kaum ausführbar erscheinen und ich begnügte mich daher, seine Zusammensetzung aus der des Platin- und Goldsalzes herzuleiten.

Eine alkoholische Lösung des Trimethyl-α-Propio-Betaïns giebt auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid sofort einen pulverförmigen, orangefarbigen Niederschlag. Derselbe wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die Analysen ergaben:

Berechnet für



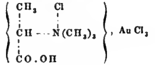
Gefunden

	Berechnet	I.	II.
Platin	29.33 pCt.	29.35	29.28

Das Platinsalz des Trimethyl-α-Propio-Betaïns krystallisirt aus wässriger Lösung in ca. 10 Mm. langen und ca. 1 Mm. breiten Prismen mit zugespitzten Endflächen, deren Form lebhaft an diejenige der Festungspalisaden erinnert; dieselben besitzen einen lebhaften Glanz und prachtvoll morgenrothe Färbung. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem ebenfalls löslich, sehr wenig dagegen in Alkohol und ganz unlöslich in Aether.

Eine wässrige Lösung von Trimethyl-α-Propio-Betaïn giebt auf Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid sofort einen pulverförmigen goldgelben Niederschlag. Derselbe, aus Wasser umkrystallisirt, gab bei der Analyse:

Berechnet für



	Berechnet	Gefunden.
Gold	41.81 pCt.	42.16.

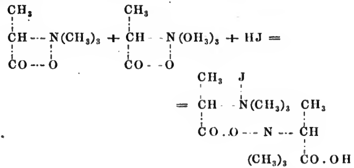
Das Goldsalz krystallisirt aus Wasser in zolllangen, etwa 1 Mm. breiten Nadeln von wundervollem Goldglanz und goldgelber Färbung. Es ist in heissem Wasser ausserordentlich leicht löslich, und selbst in verdünnter Lösung krystallisirt dasselbe beim Erkalten aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Chloroform.

Das beschriebene Betaïn bildet trotz seiner neutralen Reaction mit Leichtigkeit Verbindungen mit Säuren. Dargestellt wurden das salzsaure Salz in sehr zerfliesslichen Nadeln, das salpetersaure, ebenfalls

sehr hygroscopisch, und das jodwasserstoffsaure, in schönen Prismen krystallisirend. Analysirt wurde nur das Jodid. Dasselbe ist nicht ganz leicht in vollständiger Reinheit zu erhalten, da es von anhängendem Jod weder durch Schütteln mit Quecksilber noch Silberfolie befreit werden kann, indem das Jodid sowohl AgJ als $Hg_2 J_2$ in bedeutender Menge auflöst und durch Ausziehen mit Alkohol davon nicht befreit werden kann. Die Verbindung wird rein erhalten durch Eindampfen des Betaïns mit unterschüssiger HJ zur Trockne und sehr häufiges Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Hierbei krystallisirt das Jodid in farblosen, glänzenden, mehrere Centimeter langen Prismen, die, wenn der Körper nicht ganz rein ist, sich ausserordentlich leicht, schon durch Lichteinfluss, unter Jodabscheidung zersetzen. Im Zustand völliger Reinheit ist dagegen die Verbindung sehr beständig. Sie ist in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ebenfalls, in kaltem Wasser nur wenig und in Aether nicht löslich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

Berechnet für		Gefunden.			
$C_6 H_{14} NO_2 J, C_6 H_{13} NO_2$		I.	II.	III.	IV.
C	36.92 pCt.	36.55	—	—	—
H	6.92 pCt.	6.88	—	—	—
J	32.56 pCt.	—	32.45	32.47	32.27

Die Bildung des Jodids scheint mir folgendermaassen vor sich zu gehen:



$(C_{13} H_{27} N_2 O_4 J)$

Wird Trimethyl-α-Propio-Betaïn der Destillation unterworfen, so beginnt die Substanz bei 210° zu sieden. Das Destillationsprodukt besteht zum grössten Theil aus Trimethylamin, welches in HCl aufgefangen und durch Krystallform und Analyse des Platinsalzes als solches identificirt wurde.

Es destillirt indessen noch eine geringe Menge eines bräunlichen brenzlichen Oels im Gemenge verschiedener Produkte, deren Trennung sich indessen weder durch fractionirte Destillation, noch durch Krystal-

lisation der Platinsalze bewerkstelligen liess. Es gelang nicht, in diesem Oel unzersetztes Betaïn nachzuweisen.

Darstellung von Piperidyl-α-Alanin.

Wird α-Chlorpropion-Ester mit einem Ueberschuss wasserfreien Piperidins im zugeschmolzenen Rohr bei 100° digerirt, so ist der Inhalt nach Verlauf von ca. 24 Stunden fest und besteht aus fast zolllangen, ziemlich dicken Prismen.

Eine Trennung des Piperidyl-α-Propion-Esters vom gleichzeitig gebildeten Piperidinhydrochlorid durch Krystallisation der Platinsalze erwies sich auch hier als unthunlich. Das Gemenge beider Substanzen wurde nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode (durch $BaCOH_2$, H_2SO_4 und $PbCO_3$) getrennt und das Alanin durch Zersetzung des Hydrochlorids mit Silberoxyd gewonnen.

Der Piperidyl-α-Propion-Ester entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CHCl \\ \vdots \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NH(C_5H_{10}) = \begin{array}{l} CH_3 \quad H \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH \cdots N(_5H_{10}) \\ \vert \qquad \vdots \\ \vert \qquad Cl \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Die daraus dargestellte Piperidyl-α-Propionsäure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Berechnet für $\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH - N(C_5H_{10}) \\ \vdots \\ CO.OH \end{array}$		Gefunden.
C	61.15 pCt.	60.38
H	9.55 pCt.	9.54

Das Piperidyl-α-Alanin krystallisirt aus wässriger Lösung, sowie aus alkoholischer in Säulen. Es ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich und fällt in letzterer Lösung auf Zusatz von Aether in Form einer weissen, syrupösen Masse aus, die durch Reiben mit einem Glassstab sich in ein körniges Pulver verwandelt. Dieser Körper reagirt völlig neutral, ist geruch- und geschmacklos, mit Basen und Säuren bildet er krystallisirende Salze.

Mit Platinchlorid liefert er keine feste Verbindung, dampft man hingegen eine wässrige Lösung desselben mit Goldchlorid zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und filtrirt vom ausgeschiedenen Gold, so krystallisirt beim Verdunsten das Golddoppelsalz in sternförmig gruppirten Nadeln. Dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Aether, unlöslich in Chloroform.

Durch Einfluss von Licht oder Wärme zersetzt sich die Verbin-

dung etwas unter Abscheidung von Gold. Zwei Goldbestimmungen führten zu der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vert \quad\quad H \\ CH - N(C_5H_{10}),\ AuCl_3 = C_8H_{16}NO_2Cl.AuCl_3 \\ \vdots \quad\quad Cl \\ CO.OH \end{array}$$

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Gold	39.62 pCt.	39.69	39.93

Ich bin mit der näheren Untersuchung des Piperidyl-α-Alanins beschäftigt. Durch einen vorläufigen Versuch habe ich mich davon überzeugt, dass auch Anilin mit α-Chlorpropion-Esters eine Verbindung liefert. Ueber diese Arbeiten, sowie über Einwirkung von Aminen auf mehrfach chlorirte Säuren hoffe ich der Gesellschaft bald berichten zu können.

Laboratorium für Chemie des Polytechnikums zu **Aachen.**

---

15. H. Fudakowski: Zur näheren Kenntniss der Galactose.

(Eingegangen am 10. Januar.)

In meiner kurzen Mittheilung[1]) habe ich der früher von mir gefundenen und beschriebenen Thatsachen Erwähnung gethan, die den Beweis für die Spaltung des Milchzuckers in zwei Zuckerarten — unter dem Einfluss von verdünnter Schwefelsäure — geliefert haben.

Zur Darstellung dieser beiden Spaltungsprodukte wird reiner Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure — die durch Verdünnung von einem Volumen gewöhnlicher verdünnter Säure (1 : 5) mit 2 Vol. Wasser bereitet wird — unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine hellbraune Färbung angenommen hat; dazu ist ungefähr eine Stunde nöthig. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, darauf Barytwasser in geringem Ueberschuss hinzugefügt und zuletzt mit Kohlensäure gesättigt. Das eingeengte, syrupöse Filtrat krystallisirt langsam; versetzt man es aber mit Alkohol, so verwandelt es sich bald in eine Krystallmasse (α-Zucker). In der abfiltrirten Mutterlauge setzen sich weiter allmählig Krystallblättchen ab, deren Bildung man durch Zusatz von absolutem Alkohol beschleunigt (β-Zucker). Die Trennung dieser beiden Produkte gelingt auch mit Hilfe von 95 — 98 pCt. Alkohol und fractionirter Krystallisation, indem der letztgenannte Zucker

[1]) Diese Berichte VIII, S. 599.

darin löslicher ist. Sie werden zuletzt durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

Die bei meinen ersten Untersuchungen ausgeführte Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens dieser rechtsdrehenden und gährenden Zucker hatte schon darauf hingewiesen, dass es zwei von einander verschiedene Körper sein müssen. Sie wurden jetzt der Elementaranalyse mit folgenden Resultaten unterworfen:

I. α-Zucker bei 100° C. getrocknet: 0.2684 Grm., nach Abzug der Asche, gaben 0.3886 Grm. Kohlensäure und 0.1626 Grm. Wasser.

II. α-Zucker bei 100° getrocknet: 0.2590 Grm. aschefreie Substanz gaben 0.3795 Grm. Kohlensäure und 0.1590 Grm, Wasser.

III. β-Zucker lange unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und darauf bei 65° C. getrocknet: 0.1847 Grm. aschefreie Substanz gaben 0.2706 Grm. Kohlensäure und 0.1152 Grm. Wasser.

	$C_6H_{12}O_6$ verlangt.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	40.00	39.48	39.96	39.95
H	6.66	6.73	6.82	6.93.

Aus seiner Lösung in Alkohol (selbst 98 pCt.) scheidet sich der β-Zucker — beim langsamen Verdunsten — in Krystallkörnern und einzelnen grösseren, doppelt brechenden, sechsseitigen Tafeln mit ein Mol. Krystallwasser aus. Die Wasserbestimmung in lufttrockenen Krystallen ergab:

Berechnet für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.	Bei 100° C. gefunden.
9.09 pCt.	8.68 pCt.

Bei 60° C. verlieren schon diese lufttrockenen Krystalle den grössten Theil ihres Krystallwassers.

Bekanntlich haben H. Hlasiwetz und L. Barth[1]) aus Milchzucker, bei der Behandlung desselben mit Brom, ihre Lactonsäure ($C_6H_{10}O_6$) gewonnen. Später stellten Hlasiwetz und J. Habermann[2]) aus Traubenzucker und Rohrzucker die Gluconsäure ($C_6H_{12}O_7$) dar, indem sie ihre Lösungen mit Chlor behandelten. Der Bildung der Lactonsäure würde, nach den genannten Forschern, eine Wasserabspaltung von den Elementen des Milchzuckers vorausgehen und nachträglich erst die gebildete Gruppe $C_6H_{10}O_5$ der Oxydation unterliegen. Aus Rohrzucker aber würde zunächst Traubenzucker entstehen und dieser erst durch Oxydation Gluconsäure liefern.

Die nachgewiesene Spaltung des Milchzuckers, unter Wasseraufnahme, in zwei Zuckerarten von gleicher Zusammensetzung, legte die

[1]) Annal. Chem. Pharm. CXXII, 96.

[2]) Annal. Chem. Pharm. CLV, 120. — Diese Berichte III, 486.

Vermuthnng nahe, dass ich in dem β-Zncker mit Glucose zu thun hatte. Zur Bestätigung derselben wählte ich znnächst die Darstellnng der Glnconsäure ans diesem Zncker. Seine verdünnte Lösung wnrde mit Chlorgas behandelt, nnd im Uebrigen auch die Vorschriften von Hlasiwetz und Habermann anf diesen Zucker angewandt. Das aus dem Rohprodukt gewonnene Kalksalz wnrde durch Auskochen mit Weingeist — wenngleich mit Verlust — von anhängendem, unzersetzten Zncker befreit; aus dem Kalksalz wurde das Bleisalz nnd aus diesem die freie, syrupartige, eine alkalische Knpferlösnng rednicirende Säure dargestellt, in der sich sogar nach mehreren Wochen keine Neigung zum Krystallisiren bemerken liess. Die so erhaltene, mit Barinmcarbonat gesättigte Säure lieferte ein in schön entwickelten Prismen, mit kleinen, schrägen Endflächen krystallisirendes Bariumsalz. Die gefnndenen Eigenschaften der Sänre nnd ihres Barinmsalzes reichten schon aus, um die krystallisirbare Lactonsänre nnd ihre gnmmiartig eintrocknende Beriumverbindung auszuschliessen.

Das gewonnene, mehrmals umkrystallisirte Salz ergab bei der Analyse folgende, mit den vom gluconsauren Barinm geforderten übereinstimmende Werthe:

I. 0.2356 Grm. bei 120° C. getrocknete Substanz gaben 0.2372 Grm. Kohlensäure und 0,0855 Grm. Wasser.

II. 0.3214 Grm. derselben Substanz gaben 0.1409 Grm. schwefelsanren Barium.

Berechnet für $(C_6 H_{11} O_7)_2$ Ba.		Gefunden. I.	II.
C	27.32	27.45	—
H	4.17	4.03	—
Ba	26.00	—	25.77.

Hlasiwetz nnd Habermann fanden im glnconsauren Barinm 3 Moleküle H_2O. Das von mir erhaltene, aus mässig concentrirten Lösungen krystallisirende Salz enthielt nach einer kanm zum Lufttrockenwerden nöthigen Zeit blos ein Molekül Krystallwasser, das es bei 120° C. verlor. Beim Liegen an der Lnft verliert es auch dieses allmählig.

	Berechnet.	Gefunden bei 120°.
Wasser für $(C_6 H_{11} O_7)_2 Ba + H_2O$	3.30 pCt.	3.36 pCt.

Aus dem α-Zncker habe ich bei der Behandlung desselben nach dem Verfahren von H. Limpricht[3]) 32 pCt. bei 100° C. getrocknete, reine Schleimsäure bekommen.

Unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsänre nimmt demnach der Milchzncker ein Molekül Wasser anf nnd spaltet sich in zwei Zucker von gleicher Zusammensetzung, die ich vorläufig als

[3]) Annal. Chem. Pharm. CLXV, 253.

α- und β-Zucker bezeichnet habe. Der erstgenannte liefert Schleimsäure und wird das Material vorstellen, aus dem sich die Lactonsäure gewinnen lässt. Er könnte die Benennung Galactose behalten. Der zweite aber liefert Gluconsäure nnd stellt sich als Traubenzucker dar; aus ihm wird sich wahrscheinlich Zuckersäure gewinnen lassen.

Hiermit werden meine Untersuchungen über diesen Gegenstand und andere, sich an denselben anknüpfende Fragen noch nicht geschlossen.

Warschau, December 1875.

---

16. E. Demole: Ueber die Substitutionsderivate des Aethylenoxyds.

(Erste Mittheilung.)

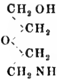
(Eingegangen am 29. Decbr. 1875; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.

Die uns gegenwärtig bekannten Derivate des Aethylenoxyds sind durch Addition erhalten worden und leiten sich von der Gruppe $\begin{array}{l}CH_2OH\\ \vdots\end{array}$ verbunden mit einer Gruppe $\begin{array}{l}CH_2X'\\ \vdots\end{array}$ ab. Das Hydroxyl dieser Verbindungen gestattet einem neuen Molekül Aethylenoxyd sich damit zu verketten. Bei der Einwirkung des $\begin{array}{l}CH_2OH\\ \vdots\\ CH_2OH\end{array}$ auf $O\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \vdots\\ \diagdown CH_2\end{array}$ verbindet sich der H eines der Hydroxyle mit dem Sauerstoff des Aethylenoxyds und veranlasst zur Bildung der Gruppe $\begin{array}{l}CH_2OH\\ \vdots\\ CH_2\\ \vdots\end{array}$, welche sich mit dem Rest $\begin{array}{l}CH_2O\text{---}\\ \vdots\\ CH_2OH\end{array}$ sätttigt, um die Verbindung

$$\begin{array}{l}CH_2OH\\ \quad\diagdown\\ \quad\;\; >CH_2\\ O<\\ \quad\;\; >CH_2\\ \quad\diagup\\ CH_2OH\end{array}$$

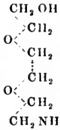
zu bilden.

Die Oxäthylenamine müssen sehr wahrscheinlich eine ähnliche Constitution besitzen und ihre Bildung ist ohne Zweifel die nämliche wie diejenige der Polyäthylenalkohole. Die erste dieser Basen ist $\begin{array}{l}CH_2NH_2\\ \vdots\\ CH_2OH\end{array}$; mit Hülfe des Hydroxyls dieser Base kann $O\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \vdots\\ \diagdown CH^2\end{array}$ in Verbindung treten, um die vom Diglycol abgeleitete Base



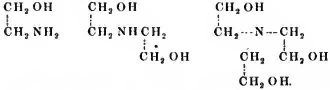
zu geben, die durch eine neue Addition mit C_2H_4O die

vom Triglycol abgeleitete Base



giebt.

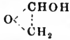
Einige Autoren nehmen die Constitution dieser Basen, wie sie folgende Formeln zeigen, an:



In diesem Falle könnte letztere hypothetisch kein C_2H_4O mehr aufnehmen, diese Addition wird vom H in der Nähe des N vermittelt. Wurtz[1]) hat jedoch klar gezeigt, dass die Addition weiter gehen könne und dass man Basen mit mehr als 3 N erhalte. Man muss somit daraus schliessen, dass die Constitution und die Bildungsweise dieser Basen denjenigen der Polyäthylenalkohole analog sind und dass die Addition eines neuen Molek. C_2H_4O durch (OH) vermittelt wird.

Es ist nun leicht zu begreifen, warum das Aethylenoxyd von selbst nicht polymerisabel ist. Es ist wahr, dass Wurtz[2]) beim Behandeln von $2(C_2H_4O)$ mit Br_2 das Dioxäthylendibromür (dessen Constitution nicht erwiesen ist) erhalten hat. Dieser Körper verliert leicht Br_2 um in Dioxäthylen $C_4H_8O_2$ überzugehen. Die Ueberführung des Aethylenoxyds in Dioxäthylen findet also nicht direct statt.

Ich halte nun nach dem Gesagten für sehr interessant, die Eigenschaften eines Körpers mit der Formel



zu studiren; denn versehen mit der Structur des Aethylenoxyds und enthaltend die Hydroxylgruppe, muss er von selbst fähig sein sich zu polymerisiren und

[1]) Comptes rendus XLIX, 898.
[2]) Ann. chimie et physique t. LXIX, p 321.

Kohlenhydrate mit der Formel n $(C_2H_4O_2)$ zu geben. Das Studium der Substitutionsderivate von $O\!<\!\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_3\end{array}$ ist schwierig und verlangt viel Zeit, so dass ich mich für heute darauf beschränke, die zur Darstellung der Verbindung $O\!<\!\begin{array}{l}CHBr\\ |\\ CH_2\end{array}$ angewandten Verfahren zu beschreiben.

Einwirkung des Broms auf Aethylenoxyd.

Es ist besonders schwierig in einem Körper, der, wie das Aethylenoxyd, mit so starker Energie Br H absorbirt, ein H durch Br zu vertreten, denn mit jedem Molekül bromirtem Aethylenoxyd (wenn solches in Wirklichkeit entsteht) wird andererseits ein Molekül Bromhydrin durch die Einwirkung von C_2H_4O auf BrH gebildet; folglich würde sich ein Ueberschuss an Br vorfinden, das die Körper der beiden Serien in bromirte Derivate überführen würde.

Bei der Einwirkung des Br auf C_2H_4O habe ich kein C_2H_3BrO gefunden, sei es, dass sich solches nicht bildet (wie sich auch kein monobromirter Aldehyd bildet bei der Einwirkung des Broms auf Aldehyd [1]) oder dass, ich wiederhole es, das überschüssige Brom dieses Oxyd in höher bromirte Körper verwandelt, oder endlich, dass der Br H vom bromirten Aethylenoxyd unter Bildung von bromirtem Bromhydrin, das seinerseits von Br zersetzt, absorbirt wird. Bekanntlich erhält man nach Wurtz [2]) Dioxäthylendibromür $2(C_2H_4O)Br_2$, wenn man Aethylenoxyd und Brom nicht im Verhältniss von 1 : 1 Mol. sondern von 2 : 1 aufeinander reagiren lässt. Dieser Körper ist fest; Wurtz hat in der Mutterlauge desselben eine rothe, zwischen 120 bis 150° siedende Flüssigkeit untersucht, und die er für unreines bromirtes Aethylenoxyd hält. Ich werde später zeigen, dass sich die Sache kaum so verhält, da das bromirte Aethylenoxyd noch unter 100° siedet und dass Wurtz wahrscheinlich mit einem Gemisch von Bromhydrin und Aethylenbromid zu thun hatte.

Ich habe folgendes Verfahren befolgt:

Aethylenoxyd wird mit auf —15° erkältetes Brom gebracht im Verhältniss gleicher Moleküle. Das Ganze wird während 24 Stunden bei 0° stehen gelassen; nach dieser Zeit erhält man eine dicke Flüssigkeit, die Bromwasserstoff und noch Brom enthält. — Durch Destillation werden Produkte erhalten, die bei 100—300° und noch höher sieden; dabei geht viel Brom und Bromwasserstoffsäure über. Nach der ersten Destillation bilden sich im Destillat zwei Schichten,

---

[1]) Pinner, Ann. d. Chem. Bd. 179, p. 21.

[2]) Loc. cit.

wovon die obere mit BrH gesättigtes Wasser enthält. Dieselbe zuerst mit Natriumcarbonat, dann mit Aether behandelt, hat eine zwischen 145 nnd 150° siedende Verbindung gegeben, die mit KHO Aethylenoxyd giebt und alle charakteristischen Eigenschafteu des Bromhydrins besitzt. Ich bemerke hier, dass diese in Wasser sehr wenig lösliche Verbindung sich im Gegentheil sehr leicht löst in BrH-haltigem Wasser.

Die untere, mit Natriumcarbonat, dann mit Wasser und Chlorcalcium behandelte Schicht wurde der Destillation unterworfen. Der znerst übergegangene Körper siedet zwischen 125—130° nnd nach einigen Rectificationen bei 129—130°. Die Bromanalyse und alle übrigen Eigenschaften führen zu der Formel des Aethylenbromids.

Ausser diesem ersten Körper finden sich noch mehrere andere, die aber schwierig zu isoliren sind und die ich nicht weiter studirte, um mich nicht allzuweit vom vorgesteckten Ziele zu entfernen.

Ich hoffe, mit mehr Details auf diese interessante Reaction zürückzukommen.

Die Bildung des Bromhydrins und des Aethylenbromids durch Einwirkung von Brom auf Aethylenoxyd ist nicht sonderbar, da sich BrH und Aethylenoxyd mit der grössten Leichtigkeit vereinigen. Welches ist nun aber die Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Bromhydrin?

Ich habe während einer Stunde 15 Grm. Bromhydrin [1]) mit seinem Volnmen concentrirter Bromwasserstoffsäure bei 130° in geschlossener Röhre erhitzt. Der Rückstand der Röhre wurde dann mit Wasser destillirt und der im Destillatswasser unlösliche Körper wird nach vorhergehender Behandlung mit Natrinmcarbonat getrocknet und ebenfalls destillirt. Nach einigen Destillationen liegt der Siedepunkt bei 129—130°. Die Brombestimmung dieses Körpers führt zu der Formel des Aethylenbromids. Man kann also annehmen, dass HBr bei 130° das Bromhydrin in Aethenbromid verwandelt nnd es ist wahrscheinlich, dass diese beiden Körper im Entstehungsmomente auf gleiche Weise reagiren bei niederer Temperatur.

Da das Brom bei der Einwirkung auf Aethylenoxyd nicht $O\langle\begin{matrix} CHBr \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ giebt, so habe ich eine andere Methode aufsuchen müssen, um zu diesem Körper zu gelangen. Bromhydrin wird durch KHO

[1]) Man erhält diesen Körper, wenn man Glycol mit HBr in augeschmolzener Glasröhre bei 100° erhitzt (Henry). Ich habe eine andere, schnellere Methode vorgezogen und die, wie ich glaube, auch zn bessern Resultaten führt. Man giesst nach nnd nach 1 Mol. PBr_3 in 3 Mol. trockener Glycol; es tritt eine lebhafte Reaction ein, wenn dieselbe aufgehört, wird während einiger Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, um BrH zu entfernen und nachher zur Destillation geschritten. Der grösste Theil der Flüssigkeit siedet zwischen 145 und 150° und bildet das Bromhydrin.

in H Br und $O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH^2 \end{smallmatrix}$ gespalten, auf gleiche Weise wird sich das gebromte Bromhydrin (oder das gebromte Chlorhydrin)

$$\begin{matrix} CH Br_2 \\ \vdots \\ CH_2 . OH \end{matrix} \text{ in H Br und } O \langle \begin{matrix} CH Br \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}$$

spalten. Diese Vermuthung ist wenigstens sehr wahrscheinlich.

Zur Darstellung des gebromten Chlorhydrins kann man nach den oben auseinandergesetzten Principien kaum Br_2 auf $\begin{matrix} CH_2 Cl \\ \vdots \\ CH_2 . OH \end{matrix}$ einwirken lassen. H Br und Bromhydrin (resp. Chlorhydrin) bilden leicht $\begin{matrix} CH_2 Br \\ \vdots \\ CH_2 Br \end{matrix}$ $\left(\text{resp. } C_2 H_4 \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}\right)$ wodurch immer ein Ueberschuss an Brom entsteht und auf gebromte Chlorhydrin oder gebromte Bromhydrin reagiren würde. Ferner würde die Ausbeute eine geringe sein wegen dieser Bildung eines Dibromürs oder Chlorobromürs.

Deshalb habe ich es vorgezogen einen andern, viel einfachern Weg einzuschlagen. Das Aethylen giebt mit $\begin{matrix} Br \\ \vdots \\ OH \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_2 Br \\ \vdots \\ CH_2 OH \end{matrix}$ und auf diese Weise wird einfach gebromtes Aethylen mit $\begin{matrix} Br \\ \vdots \\ OH \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH Br_2 \\ \vdots \\ CH_2 OH \end{matrix}$ geben müssen und ausserdem wird man die isomere Verbindung

$$\begin{matrix} CH \langle \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} \\ \vdots \\ CH_2 . Br \end{matrix}$$

erhalten.

Man bringt bei 0° zu einer 7—8 pCt. Lösung von BrOH die theoretische Menge $C_2 H_3$ Br und schüttelt um und destillirt ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit und scheidet in dieser eine geringe Menge einer unlöslichen Körpers ab. Die über Chlorcalcium getrocknete und nachher destillirte Flüssigkeit hat einwenig gebromtes Aethylen geliefert (Sdpkt. vor 30°) und eine Verbindung, deren Siedepunkt bei 184—185° liegt. Sie bildet eine in Wasser unlösliche, sehr bewegliche Flüssigkeit, die von kalter KHO gar nicht und in der Wärme wenig verändert wird; dieser Körper ist durch Chloracetat unverändert, spec. Gew. 0° = 2,65. Die Brombestimmung und alle Eigenschaften führen zu der Formel $\begin{matrix} CH Br_2 \\ \vdots \\ CH_2 Br \end{matrix}$ entstanden nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ \vdots \\ Br \end{array} = \begin{array}{l} CHBr_2 \\ \vdots \\ CH_2Br. \end{array}$$

Die Flüssigkeit, aus welcher diese Bromverbindung abgeschieden, wurde (3 Mal) mit Aether behandelt und nach dem Abdunsten desselben destillirt. Es finden sich 2 Verbindungen vor, von denen die eine unter 100°, die andere zwischen 170—190° siedet.

Die Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt wurde der fraktionirten Destillation unterworfen und ihr Siedepunkt auf 89—91° bestimmt. Sie ist ziemlich dicht, krystallisirt leicht in sehr schönen, farblosen Krystallen, in Wasser ziemlich, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Schmelzpunkt 40—45°. Eine ihrer Haupteigenschaften ist der furchtbare Geruch, oder besser gesagt die ausserordentliche Heftigkeit, mit welcher sie auf die Augen wirkt. Dieser Eigenschaft wegen ist ihr Studium sehr schwierig und noch nicht abgeschlossen. Die Analysen dieser Verbindung haben ziemlich übereinstimmend zu der Formel $C_2H_7O_3Br$ geführt. Es ist wahrscheinlich, dass der Körper $\begin{array}{l} CHBrOH \\ \vdots \\ CH_2Br \end{array}$, resultirt aus der Einwirkung des $\begin{array}{l} CHBr \\ \vdots \\ CH_2 \end{array}$ auf $\begin{array}{c} OH \\ \vdots \\ Br \end{array}$, nicht beständigt ist und durch Wasser zersetzt wird in

$$\begin{array}{l} CHBrOH \\ \vdots \\ CH_2Br \end{array} + 2H_2O = HBr + \left(\begin{array}{l} CH \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \\ \vdots \\ CH_2Br \end{array} + H_2O. \right)$$

Ein eingehenderes Studium dieser Verbindung wird uns diese Frage aufklären.

Was den 2. Körper betrifft, dessen Siedepunkt zwischen 170—190°, so findet er sich in bedeutend grösserer Menge vorhanden als der erste. Nach 2—3 Destillationen wurde sein Siedepunkt zu 179—181° (nicht Corr.) gefunden. Er bildet eine fast geruchlose, dicke Flüssigkeit, die durch wiederholtes Destilliren farblos erhalten wird, gewöhnlich ist sie violett oder hellgrün von zuckersüssem Geschmack; in kaltem Wasser wenig ist sie dagegen in heissem viel mehr löslich, Alkohol und Aether lösen sie auch sehr leicht. Ihre wässerige Lösung reducirt vorsichtig, erhitzt die Fehling'sche Flüssigkeit und schlägt Silber nieder aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung. Das spec. Gew. bei 0° ist 2.35 [1]).

Die Analyse dieser Körper führt zu der Formel $C_2H_4Br_2O$ und ich glaube nicht, dass man ihm eine andere Constitution als $\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ zuschreiben könne. Das Bromhydrin siedet bei 147°, da es

[1]) Die Dampfdichtigkeiten dieser verschiedenen Verbindungen werden in einer nächsten Mittheilung enthalten sein.

nun kein gebromtes Bromhydrin giebt, dessen Siedednnkt über 147° liegt, so ist es am ungezwungensten anzunehmen, dass es dasjenige sei, in welchem das Br nicht in die Nähe von OH sich finde, sondern die Gruppe $CHBr_2$ bilde.

Um nachzuweisen, dass diese Verbindung ein OH enthalte, habe ich C_2H_3OCl darauf einwirken lassen. Die Reaction findet ohne Erwärmen statt und kann auf dem Wasserbade beendigt werden, nachher wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Die ganze Masse geht bei 190—196° über, nach einigen Destillationen stellt sich der Siedepunkt auf 193—195° (nicht corr.). Der so erhaltene Körper besitzt einen angenehmen Fruchtgeschmack, ist sehr wenig löslich selbst in heissem Wasser, dagegen löst es sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. ist = 1.98 bei 0°. Die Analysen führen zu der Formel $\begin{matrix} CHBr_2 \\ CH_2OC_2H_3O, \end{matrix}$ also gebromtes Bromacetin.

Siedepunkt			Siedepunkt
Bromhydrin	147°	gebromtes Bromhydrin	180°
Bromacetin	162°	gebromtes Bromacitin	194°
Diff.	15°	Diff.	14°.

Das gebromte Brombydrin ist somit rein, wenn er bei 179—181° übergeht und ist frei an $\begin{matrix} CHBr_2 \\ \vdots \\ CH_2Br. \end{matrix}$

Einwirknng alkoholischer Kalilauge.

Das gebromte Bromhydrin wird mit etwas mehr, als der theoretisch entsprechenden Menge trocknem KHO, gelöst in wasserfreiem Methylalkohol, zusammengebracht. Die Reaction beginnt sogleich und ist sehr lebhaft und um sie zu mässigen ist es gut abzukühlen. Nach beendeter Einwirkung wird auf dem Wasserbade destillirt und nun das erhaltene Destillat sorgfältig fraktionirt. Es geht eine bromhaltige Verbindnng zwischen 90 nnd 100° über, die nach mehreren Destillationen zwischen 89 und 92° siedet. Diese Verbindung bildet einen farblosen Körper, der zuerst einen süssen, nachher einen bittern Geschmack besitzt, sein Geruch erinnert an Caramel, in Wasser ist er viel löslicher als der Bromhydrin, wovon er derivirt, durch Alkalien scheint er nicht verändert zu werden, die Febling'sche Flüssigkeit reducirt er schon bei nicht sehr koher Temperatur mit grosser Leichtigkeit.

Die Analysen dieses Körpers führen zu der Formel C_2H_3BrO, also gebromtes Aethylenoxyd darstellend.

Die Ausbeute ist gering, deshalb wird das Studium dieses Körpers und seiner Derivate lang sein.

In einer nächsten Mittheilung hoffe ich die Hauptreactionen, so wie auch das Verhalten einiger seiner Derivate bekannt zu machen.

Vevey, den 26. December 1875.

17. Ferd. Tiemann: Ueber eine Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol, sowie über die Synthese der Ferulasäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXVII; eingegangen am 15. Januar.)

(Vorläufige Notiz.)

In dem am 20. December 1875 ausgegebenen Hefte von Liebig's Annalen (CLXXIX, 387) theilt Hr. Erlenmeyer unter Datirung vom Februar 1875 eine Arbeit des Hrn. M. Wassermann über die relative Constitution des Eugenols mit, welche bereits früher in den Sitzungsberichten der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften (1875, Heft I, 114) im Auszuge erschienen ist. In der in den Annalen publicirten Abhandlung wird hervorgehoben, dass durch Oxydation von Aethyleugenol neben Aethylmethylprotocatechusäure, welche, wie ich gezeigt habe[1]), mit Aethylvanillinsäure identisch ist, ein nach Vanille riechender, krystallisirbarer Körper entsteht, und kündigt der Hr. Verfasser, indem er sich gleichzeitig auf die von Haarmann und mir angenommene Constitution des Coniferinspaltungsproductes stützt, weitere Arbeiten an, welche auf den näheren Nachweis der zwischen Eugenol und Vanillin bestehenden Beziehungen abzielen.

In der im Januar in den Sitzungsberichten der K. Bayr. Akademie veröffentlichten Arbeit ist von der vanilleartig riechenden Verbindung nicht die Rede.

Nun habe ich in dem am 27. September vorigen Jahres zur Vertheilung gekommenen Hefte dieser Berichte S. 1131 und 1132 nachgewiesen, dass dem Spaltungsproducte des Coniferins die von Haarmann und mir früher angenommene Constitution nicht zukommt, sondern dass dasselbe ein aromatischer Alkohol (Coniferylalkohol) ist und nach der Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_4OH \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$$

zusammengesetzt, angenommen werden muss. Ebendaselbst S. 1134 u. 1135 habe ich, gestützt auf die obige Formel und weitere Beobachtungen, unzweideutig darauf hingewiesen, dass Eugenol und Coniferylalkohol, welche beide der Protocatechureihe angehören, im engsten Zusammenhange (im Verhältniss von Kohlenwasserstoff zu Alkohol) stehen müssen. Ich hatte damals definitiv noch nicht bewiesen, dass die relative Stellung auch jeder einzelnen mit dem Benzolkern verbundenen Atomgruppe, also der Kohlenstoffseitenkette, der Methoxyl- und Hydroxylgruppe im Eugenol und Coniferylalkohol die nämliche ist. Die Führung dieses Nachweises, welcher mit der von Hrn. M. Wassermann in Aussicht genommenen weiteren Arbeit nahezu zusammenfällt, ist mir inzwischen bei einer in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai ausgeführten Untersuchung in erwünschter Weise gelungen.

[1]) Ferd. Tiemann, diese Ber. VIII, 1130.

Um zu beweisen, dass die erwähnten relativen Stellungen im Eugenol und Coniferylalkohol dieselben sind, muss man entweder die eine dieser Verbindungen in die andere überführen oder durch Abbau aus beiden ein und denselben Körper darstellen, welcher neben der umgewandelten Kohlenstoffseitenkette die Methoxyl- und Hydroxylgruppe unverändert enthält. Soll Eugenol in der angegebenen Weise durch Oxydation abgebaut werden, so ist es nothwendig, die freie Hydroxylgruppe in demselben vor der Oxydation (Eugenol, für sich oxydirt, liefert, wie auch E. Erlenmeyer und Andere gefunden haben, ausser Essigsäure (Oxalsäure) und Kohlensäure keine fassbaren Producte) durch eine Atomgruppe zu verstopfen, welche während der Oxydation beständig, sich nach der Oxydation leicht wieder entfernen lässt. Diesen Anforderungen entsprechen die sehr fest haftenden Alkoholreste (Aethyl, Methyl etc.) nicht; wir haben daher und zwar mit Erfolg an Stelle der letzteren die leichter bewegliche Acetylgruppe eingeführt. Das durch Erhitzen von Eugenol mit Essigsäureanhydrid dargestellte Aceteugenol ist eine ölige, um 270° unzersetzt siedende, bei niederer Temperatur zu schönen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen erstarrende Flüssigkeit. Diese liefert bei der Oxydation in schwach saurer Lösung neben grösseren Mengen von Acetvanillinsäure kleinere Quantitäten von Acetvanillin, welche Körper durch Natriumhydrosulfitlösung und Aether unschwer von einander getrennt werden können. Die genannten Verbindungen gehen bei dem Erwärmen mit Kalilauge in Vanillinsäure, resp. Vanillin über. Die Bildung von Vanillin aus dem Spaltungsproduct des Coniferins ist bekannt. Der Nachweis der gleichen relativen Constitution des Eugenols, Coniferylalkohols, Vanillins u. s. f. ist somit geführt.

Mit der in einer früheren Mittheilung (diese Ber. VIII, 1135) schon erwähnten Umwandlung von Coniferylalkohol in Eugenol bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Die von Hrn. Wassermann beobachteten, nach Vanille riechenden Krystalle, welche ich ebenfalls in sehr kleiner Menge, aus dem gleichen Rohmaterial dargestellt, bereits in der Hand gehabt habe, können nur Aethylvanillin sein und sind nach meinen Versuchen am besten durch saures schwefligsaures Natrium zu reinigen.

Um weiter zu entscheiden, in welcher bestimmten Stellung die Hydroxyl-, sowie die Methoxylgruppe im Eugenol u. s. f. zur Kohlenstoffseitenkette steht, muss eine der zuerst genannten Gruppen entfernt werden, ohne dass dadurch gleichzeitig irgend eine andere Veränderung im Molekül eintritt. Dies erscheint bei den bislang besprochenen, mit dem Vanillin in bestimmter Beziehung stehenden Körpern schwierig, ja fast unmöglich. Nachdem ich gemeinschaftlich mit Hrn. B. Mendelsohn[1]) nachgewiesen, dass auch Kreosol zur Protocatechureihe

[1]) Ferd. Tiemann u. Benno Mendelsohn, diese Ber. VIII, 1136.

gehört, haben wir uns mit der Untersuchung dieser einfacher zusammengesetzten und daher beständigeren Verbindung nach der angedeuteten Richtung hin beschäftigt und hoffen so zur Lösung des angedeuteten Problems zu gelangen.

Synthese der Ferulasäure.

Noch habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai eine von Hrn. Erlenmeyer[1]) früher ausgesprochene Vermuthung experimentell bestätigen können, nach welcher Ferulasäure in bestimmter Beziehung zur Zimmtsäure stehen soll.

Lässt man nämlich auf das Natriumsalz des Vanillins Essigsäureanhydrid in gleicher Weise einwirken, wie dies Perkin bei dem Natriumsalicylaldehyd gethan hat, so erhält man einen cumarinartigen Körper, der vorläufig Vanillincumarin genannt werden soll. Das Vanillincumarin geht bei dem Kochen mit Kalilauge in eine Säure über, welche sich beim Vergleich mit aus Asafödita dargestellter Ferulasäure als identisch mit letzterer erwies. Die nach der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ zusammengesetzte Ferulasäure muss nach dieser Bildungsweise als hydroxylirte, methoxylirte Zimmtsäure

$$C_6H_3\begin{cases} CH = CH - COOH \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$$

oder als Methylkaffeesäure aufgefasst werden. Die Ferulasäure ist höchst wahrscheinlich die dem Coniferylalkohol entsprechende Säure.

Ueber die im Vorhergehenden kurz erwähnten Arbeiten werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später ausführlichere Mittheilungen zu machen.

---

18. E. Baumann: Ueber Sulfosäuren im Harn.

(Vorläufige Mittheilung aus dem physiol. chem. Institut zu Strassburg i. E.)

(Vorgetragen von Hrn. v. Mering.)

Vor Kurzem machte ich die Mittheilung[2]), dass im Harn gepaarte Schwefelsäuren vorkommen, deren Menge im Harn der Pflanzenfresser sehr bedeutend ist und im Pferdeharn meist mehr beträgt als die Menge der Schwefelsäure, welche in Form von Sulfaten ausgeschieden wird. Im Hunde- und Menschenharn sind dieselben ebenfalls normale Bestandtheile, aber ihre Menge ist darin viel geringer als im Pferdeharn.

Diese „gepaarten Schwefelsäuren" wurden nun durch die weitere Untersuchung als Sulfosäuren erkannt; dieselben sind stärkere Säuren

---

[1]) E. Erlemeyer, Göttinger Zeitschrift f. Chemie 1866, 476.

[2]) Archiv f. Physiol. XII, 69.

als Essigsäure und werden durch letztere aus ihren Verbindungen mit Metallen nicht abgeschieden; durch concentrirte Salzsäure werden ihre Salze zerlegt und die Säuren selbst werden gespalten unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure nnd andere Körper. Die Methode, nach welcher Sulfate uud Sulfosäuren im Harne neben einander bestimmt werden können, ist folgende. Der frische Harn wird mit Essigsäure stark angesäuert und mit überschüssigem Chlorbarium versetzt; nach 1—2tägigem Stehen hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt, derselbe wird dann abfiltrirt und zunächst mit Wasser, dann mit warmer verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat dieses Niederschlags, welcher alle Schwefelsäure enthält, welche in Form von Sulfaten im Harne enthalten war, wird nun mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; der dabei ausgeschiedene Niederschlag enthält neben einem amorphen, organischen Körper wieder, in grösserer oder kleinerer Menge, schwefelsauren Baryt, dessen Schwefelsäure nicht als Sulfat im ursprünglichen Harne enthalten war.

Es sind hauptsächlich drei Substanzen im Harne, welche als Sulfosäuren erkannt werden konnten: die sogenannte „Phenol bildende“ und die „Indigo bildende“ Substanz, ferner die „Brenzcatechin bildende Substanz“ [1]), deren Vorkommen im Pferdeharn ich vor Kurzem nachgewiesen habe. Ausser diesen scheinen in geringerer Menge ähnliche Verbindungen vorzukommen, über die sich bis jetzt noch wenig sagen lässt.

Es ist mir gelungen, den ersten dieser Körper, die „Phenol bildende Substanz“ aus dem Pferdeharn in krystallisirtem Zustande abzuscheiden; dieselbe kann nach einer höchst einfachen Methode iu grosser Menge daraus dargestellt werden, man verfährt am besten in folgender Weise. Pferdeharn wird zum Syrup verdunstet, mit 80procentigem Alkohol aufgenommen, nach Abdestilliren des Alkohols wird wieder zum dünnen Syrup verdunstet, den man in der Kälte stehen lässt; nach ein oder mehreren Tagen bilden sich reichliche Krystalle in demselben, die nach etlichen Tagen abfiltrirt werden; man erhält so einen braunen Krystallbrei, der durch Absaugen mit der Pumpe und zuletzt Pressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge möglichst befreit wird. Durch wiederholtes Umkrystallisireu aus Wasser und zuletzt aus Alkohol erhält man blendend weisse, perlmutterglänzende Tafeln, welche die „Phenol bildende Substanz“ des Harns darstellen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und lassen sich unzersetzt auf 180° erhitzen; sie lösen sich in heissem Wasser leicht; schwerer in kaltem; sie sind in kaltem Alkohol nicht nnd in kochendem schwer löslich. Ihre Lösung zeigt eine schön blaue Fluorescenz. Dieselbe

[1]) Archiv f. Physiol. XII, 63 ff.

kann für sich oder mit Essigsäure gekocht werden ohne dass Zersetzung eintritt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie gespalten in Phenol und saures, schwefelsaures Kalium. Die Analysen ergaben Werthe, die für phenolsulfosaures Kalium sehr nahe stimmen:

	Gefunden.	$C_6H_4{HO \atop KOSO_3}$
C	34.6	34.0
H	2.7	2.3
Ka	18.1 u. 18.3	18.4.

Nach Zersetzung der Substanz mit Salzsäure wurde die dabei gebildete Schwefelsäure bestimmt:

	Gefunden.	$C_6H_4{HO \atop KOSO_3}$
H_2SO_4	45.1	46.2

Die Menge der Schwefelsäure ist zu gering gefunden, während die Menge des Kohlenstoffs etwas zu hoch ist; dagegen stimmen die Werthe für Kalium genau; diese Differenzen erklären sich ohne Zweifel dadurch, dass sein Kaliumsalz einer organischen Säure in geringer Menge beigemengt war, das der Substanz sehr energisch anhaftet. Es konnte aber darum kein Zweifel mehr sein, dass die Substanz phenolsulfosaures Kalium ist. Die Form der Krystalle und ihre Eigenschaft wasserfrei zu sein stimmen mit denen des Metasalzes; ein solches musste aber beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin liefern; der Versuch ergab beim Schmelzen des aus dem Harne dargestellten phenolsulfosauren Salzes mit Kalihydrat Bildung von Resorcin und schwefligsaurem Kali. Allein durch sein Verhalten gegen Salzsäure unterscheidet sich das aus dem Harn dargestellte Salz auch von dem metasulfosauren Kalium. Das aus dem Harn dargestellte Salz wird durch starke Salzsäure schon beim schwachen Erwärmen in Phenol und Schwefelsäure gespalten, das metaphenolsulfosaure Salz wird durch Salzsäure allein beim Kochen nicht zerlegt, das paraphenolsulfosaure (welches beim Schmelzen mit KHO Brenzcatechin liefert) wird beim Kochen mit H Cl allmälig in Phenol und Schwefelsäure gespalten. Dieses Verhalten kann sowohl zur Reindarstellung des „meta" Salzes, als auch zur Prüfung desselben auf einen Gehalt an „para" Salz benutzt werden. Es ist somit wahrscheinlich, dass das aus dem Harn gewonnene Salz die dritte bis jetzt noch nicht dargestellte Phenolsulfosäure enthält. Die eingehendere Untersuchung desselben, welche ich mir vorbehalte, wird dies festzustellen haben. Indessen ist die Erkenntniss der Thatsache, dass der Harn Phenolsulfosäure enthält, nach mehreren Seiten von Belang. Zunächst war es mir wünschenswerth zu erfahren, was aus dem in den Organismus eingeführten Phenol wird, ob dasselbe unverändert durchgeht oder in

die Sulfosäure übergeführt wird. Einige in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben eclatante Resultate. Harn von mehreren Patienten, die mit Carbolsäure behandelt waren, den ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Körte, Assistenzarzt der hiesigen chirurgischen Klinik verdanke, enthält keine Spur freies Phenol, lieferte aber reichliche Mengen davon nach dem Erwärmen mit Salzsäure, desgleichen enthielt dasselbe stets grosse Mengen Sulfosäure (ungefähr das 10—15fache von der im Menschenharn gewöhnlichen Menge). Ein solcher Harn gab beispielsweise aus 100 Ccm.:

0.355 Grm. $BaSO_4$ aus den Sulfaten und 0.226 Grm. $BaSO_4$ aus Sulfosäuren.

Ein am Hunde angestellter Versuch ergab das überraschende Resultat, dass nach Einführung genügender Mengen Phenol in den Organismus, die Sulfate aus dem Harne verschwinden.

50 Ccm. des normalen Harnes von einem jungen Hunde ergaben:

0.313 $BaSO_4$ aus Sulfaten und 0.015 $BaSO_4$ aus Sulfosäuren. Tags darauf wurde dem Hunde der Rücken in einem Umkreis von ungefähr 2 Handflächen mit Phenol eingepinselt. Der nach 18 Stunden entleerte Harn war hell gefärbt und zeigte saure Reaction. 50 CC. desselben ergaben:

0.006 $BaSO_4$ aus Sulfaten,
0.225 $BaSO_4$ aus Sulfosäuren.

Derselbe Harn enthielt eine Spur freies Phenol, dagegen phenolsulfosaures Salz in grosser Menge.

Bei den hier mitgetheilten Versuchen kommt es mir hauptsächlich darauf an, das Verhältniss der Sulfate zu den sulfosauren Salzen im Harne zu zeigen Die quantitativen Verhältnisse festzustellen, welche beim Verschwinden der zweibasischen Schwefelsäure aus dem Harn, an deren Stelle die einbasische Sulfosäure tritt, hinsichtlich der Gesammtmenge der ausgeschiedenen Schwefelsäure, sowie der Alkalien stattfinden, behalte ich mir vor zu untersuchen.

Nächstliegend war nun die Frage, ob diese Eigenschaft des Phenols im Organismus in Sulfosäure überzugehen anderen Phenolen gemeinsam ist; in dieser Hinsicht kann ich bis jetzt über einen Versuch mit Brenzcatechin berichten, der auch ein mehrfaches Interesse besitzt.

Nach Fütterung mit Brenzcatechin werden die Sulfosäuren im Harne stark vermehrt; nach Ansäuern des Harns mit Essigsäure wurden durch Aether Spuren von Brenzcatechin aus demselben erhalten. Nachdem derselbe mit Aether völlig extrahirt war, wurde er eine Stunde auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten wieder mit Aether aufgenommen, diese Aetherauszüge lieferten sehr reichliche Mengen von Brenzcatechin. Ich habe

vor Kurzem gezeigt, dass im Pferdeharn sowohl freies Brenzcatechin enthalten ist als auch eine Substanz, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Brenzcatechin liefert; diese Thatsache findet nun ihre einfache Erklärnng durch das oben mitgetheilte Verhalten des Brenzcatechins im Organismus. Andere Phenole, sowie aromatische Oxysäuren hinsichtlich ihres Verhaltens im Thierkörper zu prüfen, behalte ich der weiteren Untersuchung vor.

Ich habe am Anfange dieser Mittheilung die Indigo bildende Substanz ebenfalls als eine Sulfosäure angesprochen; ich hatte das Vorhandensein der Sulfosäuren im Harn zuerst bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte des Indicans gefunden. Dass das Indican des Harns eine Sulfosäure ist, wird sich leicht auch dadurch direct nachweisen lassen, dass man Thieren Indol-Injectionen macht; diese vermehren, wie Jaffé gezeigt hat, beträchtlich den Indicangehalt im Harne, und müssten danach auch eine aussprechende Vermehrung der Sulfosäuren bewirken.

Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens zeigen Phenol bildende und Indigo bildende Substanz grosse Uebereinstimmnng. Betrachtet man die Vermehrung der Phenol bildenden Substanz im Harne nach Einführung von Benzol in den Organismus, welche Schultzen und Naunyn[1]) gezeigt haben, als einen analogen Vorgang mit der Vermehrung des Indicans im Harn nach Eingabe von Indol, so könnte man das Indican als ein oxindolsulfosaures Salz betrachten, eine Auffassung für die die experimentellen Belege noch zu erbringen wären. Mit Untersuchungen der chemischen Natur des Indicans im Harn bin ich noch beschäftigt.

Ich beabsichtige die bis jetzt gewonnenen Thatsachen über die Sulfosäuren des Harns, namentlich hinsichtlich ihrer physiologischen Bedeutnng, ihrer Entstehung im Organismus nnd der dabei in Betracht kommenden Verhältnisse weiter auszuführen und zu verfolgen und werde a. a. O darüber ausführlich berichten.

Strassburg, 25. December 1875.

Correspondenzen.

19. A. Henninger, aus Paris, 15. December 1875.

Akademie, Sitzung vom 22. November.

Die HH. Berthelot und Louguinin zeigen durch thermochemische Versuche, dass die Citronensäure eine dreibasische

[1]) Archiv f. Anat. u. Physiol. 1867, S. 349.

Säure im eigentlichen Sinne des Wortes ist, d. h. dass die bei ihrer Sättigung entwickelten Wärmemengen der Anzahl der eingetretenen Metallatome proportional sind, so entwickelt beispielsweise Citronensäure mit Natron folgende Wärmemengen:

$$C_6H_8O_7 + \frac{1}{2}Na_2O \quad 12.6 \text{ Cal.}$$
$$\text{„} \quad + \frac{2}{2}Na_2O \quad 25.54 = 2 \times 12.77 \text{ Cal.}$$
$$\text{„} \quad + \frac{3}{2}Na_2O \quad 38.76 = 3 \times 12.92 \text{ Cal.}$$

Hr. Thomsen hat ähnliche Resultate erhalten.

In verdünnten Lösungen ist weiterer Zusatz von Natron ohne Einwirkung, dagegen beobachtet man in concentrirteren Flüssigkeiten bei Anwendung von $\frac{4}{2}Na_2O$ eine Wärmetönung von + 0.78 Cal., woraus sich ergiebt, dass das vierte alkoholische Wasserstoffatom der Citronensäure theilweise durch Natrium vertreten werden kann.

Gegen Ammoniak und Baryt verhält sich die Säure ähnlich; im ersten Falle ist jedoch die Wärmetönung etwas kleiner (11.33 Cal. für jedes eingetretene NH_4). bei Baryt etwas grösser (14.24 im Durchschnitt für jedes $\frac{1}{2}$Ba) was sich leicht durch die Ausscheidung des unlöslichen Bariumnitrats erklärt.

Sättigt man Citronensäure theilweise mit Natron und fügt sodann Ammoniak hinzu, so entwickelt letzteres ebensoviel Wärme; als bei Abwesenheit von Natron es entsteht daher ein Doppelsalz. Ammoniumnitrat wird durch $\frac{3}{2}Na_2O$ vollkommen zerlegt.

Salzsäure und Salpetersäure setzen aus dem Natriumnitrat alle Säure in Freiheit. Essigsäure ist fast ohne Einwirkung und nur wenn man sie in grossem Ueberschusse anwendet findet theilweise Vertretung statt. Umgekehrt verdrängt Citronensäure die Essigsäure vollständig aus dem Natriumacetat.

Hr. Goppelsroeder theilt der Akademie mit, dass er sich seit einem Jahre mit der Elektrolyse einiger aromatischen Verbindungen beschäftige und dass er bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf Anilinsalze, wie Hr. Coquillion die Bildung von Anilinschwarz beobachtet habe.

Hr. P. Truchot hat den Kohlenstoff und Stickstoffgehalt verschiedener Bodenarten bestimmt und glaubt den Schluss ziehen zu können, dass die beiden Elemente in directem Verhältniss stehen. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass der atmosphärische Stickstoff direct durch die Humuskörper fixirt wird, wie Hr. Deherain schon vor längerer Zeit durch directe Versuche zu beweisen gesucht hat.

Hr. E. Monier macht eine kurze Mittheilung über den Gehalt

des Wassers der Vanne[1]) an organischen Stoffen, welcher nur sehr gering ist. Er setzt hinzu, dass manche destillirte Wasser reicher an organischen Stoffen sind als das Vannewasser.

Hr. J. A. Le Bel hat die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Berührung mit Wasser sich langsam verändern, dass ihre Dichte zunimmt und dass sie alsdann bei der Destillation ein farbloses syrupöses Residuum hinterlassen. Manchmal erscheinen sogar Krystalle, sei es in der Wasserschicht oder in dem Kohlenwasserstoff selbst; diese Krystalle verschwinden beim Erhitzen.

Der zwischen 60 und 70° übergehende Theil der bei der trockenen Destillation des Erdöls von Pechelbronn (Elsass) gebildeten Kohlenwasserstoffe, welcher ungefähr $\frac{1}{3}$ Hexylen enthält, lässt sich in vollkommen trockenem Zustande aufbewahren. Bei Gegenwart von Wasser verschwindet der Kohlenwasserstoff langsam (nach einem Jahre ungefähr $\frac{1}{20}$) und das entstandene syrupöse Hydrat zersetzt sich unter dem Einflusse der Wärme sehr rasch. Wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, ist die Zersetzung so stürmisch, dass heftige Explosion eintritt. Dabei wird Wasser, dagegen kein Hexylen regenerirt und gleichzeitig geht eine bei 140° siedende Flüssigkeit über, welche die Augen stark reizt und die Eigenschaften eines ungesättigten Alkohols besitzt.

Diese Beobachtung bietet vom geologischen Standpunkte aus eine grosse Wichtigkeit.

Eine grosse Anzahl Geologen nehmen an, dass die Erdöle durch Zersetzung der Steinkohlen unter dem Einflusse der Hitze entstanden sind, und dass dabei gleichzeitig Anthracit gebildet worden, jedoch konnte man dieser Hypothese einen gewichtigen Einwand machen; bei der trockenen Destillation der Steinkohle entstehen neben gesättigten viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe, während man die letzteren in den Erdölen nicht aufgefunden hat. Die Versuche des Hrn. Le Bel erklären nun auf das Einfachste das Verschwinden derselben, da er ja zeigt, dass sie bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen können.

In Folge der Entdeckung des Galliums durch Hrn. Lecoq de Boisbaudran erinnert Hr. Mendelejeff daran, dass er im Jahre 1869 ein System der Elemente, auf dem Princip der periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Atomgewichte beruhend, entwickelt und auf mehrere Lücken in der Classification der bekannten Elemente aufmerksam gemacht hat (siehe diese Berichte II, S. 553 und III, S. 990).

[1]) Die Vanne ist ein Bach, der in der Nähe von Sens (Dep. de l'Yonne) entspringt und dessen Wasser durch eine über 100 Kilometer lange Wasserleitung nach Paris geführt wird.

Unter den fehlenden Elementen befindet sich ein als Ekaaluminium bezeichnetes, dessen Atomgewicht = 68 und dessen specifisches Gewicht = 6.0 berechnet wurde.

Hr. Mendelejeff glaubt nun, dass das Gallium gerade jenes fehlende Ekaaluminium sei, also den Uebergang zwischen dem Aluminium und dem Indium bilde (siehe weiter unten die neue Mittheilung des Hrn. Lecoq de Boisbaudran über das Gallium).

Hr. L. Bondonneau sucht durch Versuche darzuthun, dass sich bei der Hydratation der Stärke als Zwischenprodukte zwischen Glucose und Stärke drei verschiedene Substanzen bilden, welche als Dextrin $\alpha - \beta$ und γ bezeichnet werden.

Dextrin α wird durch Jod roth gefärbt, Dextrin β wird nicht durch Jod gefärbt, dagegen wie auch Dextrin α, durch Alkohol gefällt; endlich ist Dextrin γ durch Alkohol nicht fällbar und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Hr. Bondonneau glaubt ferner, dass die Theorie des Hrn. Musculus, wonach die Stärke zuerst in Glucose und Dextrin zerfällt, nicht den Thatsachen entspricht.

Hr. J. Lawrence Smith zeigt durch neue Versuche, dass der Troïlit (Schwefeleisen der Meteorsteine) wirklich Einfach-Schwefeleisen FeS ist und folglich nicht mit dem Pyrrhotin (Magnetkies) Fe_7S_8 verwechselt werden kann. Für den Troïlit wurde nach neuen Bestimmungen die Dichte 4.813 und 63.65 pCt. Fe und 36.24 pCt. S gefunden.

Hr. Friedel berichtet über die Veränderung der Achate und Kiesel unter dem Einflusse des Wassers (siehe diese Berichte VII, S. 1446).

Akademie, Sitzung vom 29. November.

Aus einer Arbeit der HH. Berthelot und Longuinin über die thermischen Constanten der Phosphorsäure entnehme ich Folgendes:

$$PO_4H_3 + \frac{1}{2} Na_2O \text{ entwickelt } + 14.68 \text{ Cal.}$$

$$- \quad \frac{2}{2} Na_2O \quad - \quad + 26.33 \text{ Cal.}$$

$$- \quad \frac{3}{2} Na_2O \quad - \quad + 33.59 \text{ Cal.}$$

$$- \quad \frac{4}{2} Na_2O \quad - \quad + 35.2 \text{ Cal.}$$

$$- \quad \frac{5}{2} \text{ oder } \frac{6}{2} Na_2O \text{ entwickelt } + 35.5 \text{ Cal.}$$

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass die Phosphorsäure keine eigentliche dreibasische Säure ist, denn die Vertretung der drei Wasserstoffatome durch Natrium entwickelt nicht dieselbe Wärmemenge; das erste Natriumatom macht 14.68 Cal. frei (dieselbe Wärmemenge wie die starken Säuren); das zweite 26.33 — 14.68 = 11.65

Cal. (ebensoviel wie die schwachen Säuren z. B. $Bo_2 O_3$) und das dritte Natriumatom 33.59 — 26.33 = 7.26 (ebensoviel wie die Phenole); endlich verursacht das zweite Natronmolekül $\left(\frac{4}{2} Na_2 O\right)$ noch eine ziemlich beträchtliche Wärmetönung nnd es scheint dass das dreibasische Natriumphosphat in theilweise dissocirtem Zustande in der Lösnng existirt. Die Phosphorsäure besitzt daher eine complexe Function, die erste Hydroxylgruppe ist stark elektronegativ, die zweite schon schwächer nnd endlich die dritte kann mit dem Hydroxyl der Phenole verglichen werden.

Das Verdünnen der Lösung des zweibasischen Natrinmphosphates absorbirt eine sehr geringe Wärmemenge; es ist also ziemlich beständig, während nnter denselben Umständen das dreibasische Salz Wärme absorbirt, daher durch Wasser progressiv dissocirt wird.

Bei der Sättigung der Phosphorsäure durch Ammoniak beobachtet man häufig dieselben Erscheinnngen wie bei Natron, in anderen Fällen jedoch entwickelt das dritte Ammoniakmolekül keine Wärme mehr, was anzeigt, dass sich das dreibasische Ammoninmsalz alsdann nicht gebildet hat. Das letztere Salz ist sehr unbeständig und wenn es selbst im ersten Augenblick entstanden ist, so fängt es bald an zu zerfallen und nach einigen Tagen findet man in der Lösung Diammoniumphosphat und ein Molekül freies Ammoniak.

Aehnliche Unregelmässigkeiten finden bei der Sättigung des Dinatriumphosphats und des Mononatriumphosphats mit Ammoniak statt; wenn im ersten Momente die noch freien Hydroxyle dieser Salze gesättigt worden, so spaltet sich bald ein Molekül Ammoniak ab.

Hr. P. Trnchot hat einige Bodenarten der Auvergne, granitische, vulkanische nnd Alluvionen analysirt und schliesst aus seinen Bestimmungen, dass in der Auvergne das Hauptelement der Fruchtbarkeit gewisser Erden die Phosphorsäure ist.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 3. December.

Hr. Schützenberger hat seine Untersuchungen über die Albuminkörper fortgesetzt und bespricht heute die Spaltung des Fibroïns dnrch Barythydrat bei 150°, wie die Proteinsubstanzen im Allgemeinen liefert es Ammoniak, Oxalsäure, Kohlensäure und krystallisirbare Amidoprodukte. Der als Ammoniak abgespaltene Stickstoff beträgt 2 pCt., also ungefähr $\frac{1}{8}$ des Totalstickstoffgehaltes; nimmt man an, dass die Oxalsäure und die Kohlensänre in dem Fibroïnmolekül unter der Form von Oxamid und Harnstoff existiren, so stimmt die hiernach berechnete Ammoniakmenge mit der gefundenen überein.

Je nach der Seidenart, aus welcher das Fibroïn bereitet worden, variirt das Verhältniss zwischen Oxalsäure und Kohlensäure, aber die gebildete Ammoniakmenge bleibt constant.

Das krystallisirte Gemenge der Amidoprodukte enthält

10 pCt. Tyrosin,
30 pCt. Glycocoll,
30 pCt. Alanin,
10 pCt. Amidobuttersäure,
20 pCt. Amidobuttersäure minus H_2 C_4 H_7 NO_2.

Es wurden aus Spuren der Säuren $C_n H_{2n-1} N O_4$ gefunden.

Nach diesen Versuchen, welche Hr. P. Schützenberger in Gemeinschaft mit Hrn. A. Bourgeois ausgeführt hat, unterscheidet sich das Fibroïn von dem Albumin

1) durch die Abwesenheit der Säuren $C_n H_{2n-1} N O_4$,
2) durch einen viel geringeren Gehalt an Amidosäuren der Acrylsäurereihe,
3) durch die Thatsache, dass die Amidosäuren häuptsächlich aus den niederen Homologen (n = 2, 3, 4) bestehen, während bei dem Albumin die höheren Homologen (n = 6, 5, 4) vorherschen.

Ihr Correspondent legt im Namen des Hrn. Bremer einige Details über die Darstellung und Reinigung der Aepfelsäure aus Vogelbeeren und ihrer sauren Ammoniumsalze vor, welche zu seinen Versuchen gedient haben, (siehe meine letzte Correspondenz p. 1594).

Hr. Engel berichtet über die Krystallisation des Phosphors beim Aufbewahren desselben bei gewöhnlicher Temperatur in verschiedenen Flüssigkeiten; in Chloroform geht die Krystallisation am raschesten vor sich.

Er theilt sodann die Beobachtung mit, das gewöhnliche Phosphorsäure in Lösung bei Zimmertemperatur ziemlich rasch durch Phosphor zur phosphorigen Säure reducirt wird.

Akademie, Sitzung vom 6. December.

Die HH. Berthelot und Louguinin geben die Fortsetzung ihrer thermochemischen Untersuchungen über Phosphorsäure.

$PO_4 H_3 + \frac{1}{2} BaO$ entwickelt $+ 15,27$ Cal. (trübe Flüssigkeit),

- $+ \frac{2}{2} BaO$ - $+ 28.05$ Cal. (Niederschlag),

- $+ \frac{3}{2} BaO$ - $+ 38.94$ Cal. -

- $+ \frac{4}{2} BaO$ - $+ 44.62$ Cal. -

Diese Resultate wurden in der Weise erhalten, dass man zu der Phosphorsäure die ganze Barytmenge mit einem Male hinzusetzte; lässt man zuerst $\frac{3}{2}$ BaO auf $PO_4 H_3$ einwirken und setzt sodann $\frac{1}{2}$ Ba O hinzu, so entwickeln sich nur 1.55 Cal.

Bei der Titration der Phosphorsäure durch Barytwasser wird die Flüssigkeit neutral, wenn man $\frac{2.11}{2}$ BaO angewendet; fügt man mehr Barytwasser zu, so nimmt die Flüssigkeit alkalische Reaction an, und der Niederschlag erhält bei Ueberschuss von Baryt $\frac{3.45}{2}$ BaO auf PO_4H_3 und nicht $\frac{3}{2}$ BaO, wie die Ersetzung der 3 Wasserstoffatome der Phosphorsäure erfordern würde. Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei Strontianerde und Kalk.

Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure entziehen dem Trinatriumphosphat sehr leicht ein Atom Natrium, und zwar schon fast vollständig, wenn ein Molekül Säure angewendet wird. Aus dem Binatriumphosphat nimmt ein Molekül dieser Säuren ebenfalls ein Atom Natrium fast vollständig heraus; weiterer Zusatz von NO_3H oder HCl verursacht eine Theilung, während Essigsäure ohne Einwirkung ist. Phosphorsäure vermag nicht Chlornatrium zu zerlegen, verdrängt dagegen die Essigsäure aus 1 Mol. Natriumacetat.

Hrn. Lecoq de Boisbaudran ist es gelungen, die Verbindungen des neuen Metalls, des Galliums, in viel reinerem Zustande wie früher zu erhalten, obschon er auch heute noch über sehr minimale Mengen Substanz verfügt.

Chlorgallium oder Galliumsulfat werden durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag löst sich nur zum grössten Theile im Ueberschusse des Fällungsmittels; wird der ungelöste Theil mit etwas Salzsäure aufgenommen, und von neuem Ammoniak hinzugesetzt, so löst sich jetzt alles Gallium. Eine ammoniakalische Galliumlösung wird in der Kälte und in der Hitze durch überschüssige Essigsäure gefällt; versetzt man eine Chlorgalliumlösung mit saurem Ammoniumacetat, so entsteht in der Wärme ein Niederschlag.

Galliumsulfat bleibt nach dem Eindampfen in Wasser löslich; es löst sich auch in 60procentigem Alkohol. Mit Ammoniumsulfat scheint es einen Alaun zu bilden, wenigstens erhält man ein in Octaëdern oder Würfeln des tesseralen Systems krystallisirtes Doppelsalz, welches in mässig übersättigten Lösungen von gewöhnlichem Ammoniakalaun Krystallisation hervorzurufen vermag.

Chlorgallium wird in der saueren Lösung durch Ferrocyankalium gefällt. Das Gallium wird aus der ammoniakalischen Lösung seines Sulfats durch den electrischen Strom in metallischer Form ausgeschieden. Auf einem Platinblech, als negative Electrode angewandt, bildete sich ein matter silberglänzender, aus mikroskopischen Kryställchen bestehender Absatz, der unter dem Polirstahl Glanz annimmt.

Dieser metallische Galliumabsatz oxydirt sich nicht beim Waschen mit Wasser und ebensowenig, wenn man ihn gegen 200° erhitzt.

Er löst sich leicht unter Wasserstoffentwickelung in verdünnter Salzsäure.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hat das Gallium, ausser in der Blende von Pierrefitte, in einer durchsichtigen Blende von Santander aufgefunden; in dem Zinke der Vielle-Montagne konnte kein Gallium nachgewiesen werden.

Durch die Bildung eines Alauns kann das Gallium dem Aluminium an die Seite gesetzt werden und so hätten denn die Ideen von Mendelejeff eine weitere experimentelle Bestätigung gefunden.

Hr. Aimé Girard hat die Hydratation der Cellulose durch Schwefelsäure studirt. Lässt man die Cellulose während einiger Zeit in Schwefelsäure von 45° Baumé verweilen, so ändert sie sich wenig in ihrem Aeusseren, sie ist jedoch sehr zerreiblich geworden. Die Zeit, nach welcher diese Veränderung eingetreten, variirt von einer Cellulosenart zur anderen; bei gekämmter und gereinigter Baumwolle genügen 12 Stunden. Die mit Wasser gewaschene Masse, kann getrocknet werden ohne ihre faserige Structur einzubüssen, sie ist aber so bröckelig geworden, dass sie bei der geringsten Reibung in ein Pulver zerfällt.

Die so erhaltene Substanz enthält in getrocknetem Zustande $C_{12}H_{22}O_{11}$, also H_2O mehr als die Cellulose. Hr. Girard bezeichnet sie als Hydrocellulose. Die Hydrocellulose ist sehr oxydirbar und nimmt schon bei 50° nach und nach Sauerstoff auf, indem sie sich gelb färbt. 1procentige Kalilauge löst sie beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit, welche reducirende Eigenschaften besitzt. Die Hydrocellulose kann auch so dargestellt werden, dass man Cellulose mit einer sehr schwach saueren Flüssigkeit imprägnirt und einige Zeit auf 100° erhitzt, bei zu lang fortgesetzter Einwirkung verkohlt die Masse theilweise.

Die Hauptpunkte einer Abhandlung des Hrn. P. Schützenberger über die Constitution der Albuminkörper hatte ich in früheren Correspondenzen schon Gelegenheit zu berühren.

Die HH. G. Lechartier und F. Bellamy haben früher beobachtet, dass Früchte, welche bei Abschluss von Sauerstoff aufbewahrt werden, Kohlensäure entwickeln und gleichzeitig Alkohol bilden. Diese Gährung dauert kürzere oder längere Zeit. Die beiden Beobachter theilen heute eine Reihe weiterer Versuche mit, wodurch sie die von den verschiedenen Früchten entwickelte Kohlensäuremenge per Gramm Frucht zu bestimmen suchen, ferner den Einfluss des Alters und der Reife ermitteln.

Hr. Sace giebt einige Details über die Brodbereitung in den Vereinigten Staaten Nordamerikas. Die Bäcker wenden den gewöhnlichen Sauerteig nicht an, sondern verfertigen mit Mehl und einer in der Siedehitze bereiteten Abkochung von Hopfen einen Teig, der

getrocknet und aufbewahrt werden kann. Die Masse wird nun zum Gebrauch in Wasser vertheilt, mit Mehl vermischt, bei gelinder Temperatur bis zum folgenden Tage stehen gelassen und dann die passende Menge Mehl, Salz und Wasser hinzugesetzt, um den gewünschten Brodteig zu erhalten. Derselbe wird endlich wie gewöhnlich oder in Blechformen gebacken.

Hr. B. Corenwinder zieht aus Versuchen über das Enthlatten der Zuckerrübe folgende Schlüsse:

1) Das Enthlatten der Rüben, wie es gewöhnlich betrieben wird, vermindert bedeutend die Ernte.

2) Diese Operation ist auch für die Zuckerindustrie schadhaft, denn es verschwindet dadurch eine beträchtliche Menge Zucker.

3) Die enthlattete Zuckerrübe schöpft aus dem Baden eine neue Menge Salze, welche die Ausbeute an krystallisirtem Zucker und die Qualität desselben beeinträchtigen.

Akademie, Sitzung vom 13. December.

Hr. E. Fremy veröffentlicht Studien über die Theorie der Glasbildung und zeigt, dass die Glasblasen, welche sich ganz zu Ende der Operation entwickeln und häufig im Glase bleiben, durch die Reduction des Natriumsulfates und Einwirkung des Schwefelnatriums auf Natriumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure gebildet werden.

$$Na_2SO_4 + 4C = 4CO + Na_2S$$

$$2Na_2S + 2Na_2SO_4 + 3SiO_2 = Si_3Na_8O_{10} + 2SO_2 + S_2.$$

Hr. Fremy hat sich in der That vergewissert, dass beim Zusammenschmelzen von Schwefelnatrium, Natriumsulfat und Kieselsäure, Natriumsilicat entsteht, und Schwefel und schweflige Säure in dem durch vorstehende Formel erforderten Verhältnisee in Freiheit gesetzt werden.

Schwefelcalcium wirkt in ähnlicher Weise auf Natriumsulfat und Kieselsäure.

Hr. Berthelot bespricht die verschiedenen Methoden, welche man zur Bestimmung der Lösungswärme schwer löslicher Körper anwenden kann; er legt hauptsächlich darauf Gewicht, dass diese Verfahren, wie alle thermochemischen Bestimmungen, der allgemeinen Methode untergeordnet sein müssen, welche darin besteht, dass man von einem ganz bestimmten Anfangszustand ausgeht, um zu einem ebenfalls ganz bestimmten Endzustand zu gelangen, und dies, indem man zwei vollständige Cyclus verschiedener Transformationen durchläuft.

Folgendes Beispiel mag das Vorstehende erläutern.

Zersetzung des Bleinitrats durch Chlornatrium in Lösungen verschiedener Concentration.

Anfangszustand: N_2O_6Pb aufgelöst in nH_2O; $2NaCl$ aufgelöst in nH_2O; andererseits $2mH_2O$.

Endzustand: $2\,NO_3\,Na + PbCl_2$ in $(2n + 2m)\,H^2O$ gelöst.

Erster Cyclns.

Cal.

1) $(N_2O_6Ob + n\,H_2O)$ mit $(2NaCl + n\,H_2O)$ gemengt entwickelt . . . . Q

Es entsteht dabei: $\frac{a}{b}\,PbCl_2$ ausgefällt und $\frac{b-a}{b}\,PbCl_2$ gelöst bei Gegenwart von $2\,NO_3\,Na$ und $2\,n\,H_2O$.

2) $\frac{a}{b}\,PbCl_2$ vollständig gelöst in $2\,m\,H_2O$ entwickelt . $\frac{a}{b}\,x.$

3) Man vermischt letztere Lösnng mit der filtrirten Flüssigkeit, welche $\frac{b-a}{b}\,PbCl_2 + 2\,NO_3\,Na + 2n\,H_2O$ enthält; es wickelt sich . . . . q

Summe $Q + q + \frac{a}{b}\,x.$

Zweiter Cyclns.

1) $(N_2O_6Pb + n\,H_2O)$ mit $m\,H_2O$ entwickelt . . . q_1

2) $(2\,NaCl + n\,H_2O)$ mit $m\,H_2O$ entwickelt . . . . q_2

3) Das Mischen beider Lösungen, welches keine Ausscheidung von $PbCl_2$ verursachen darf, entwickelt .. . . Q_1

Summe $q_1 + q_2 + Q_1$.

Diese beiden Nummern müssen einander gleich sein, so dass man die Gleichung

$$Q + q + \frac{a}{b}\,x = q_1 + q_2 + Q_1$$

aufstellen kann, woraus sich x, das heisst die Auflösungswärme des Bleichlorids in Wasser berechnen lässt.

Man findet so — 3 Cal.

Hr. Berthelot giebt mehrere andere Zahlenresultate; er schliesst im Allgemeinen aus seinen Versuchen, dass die Auflösnng der schwer löslichen Körper dieselben Variationen des Zeichens und der Grösse darbieten wie die leicht löslichen Substanzen und dass keine einfache Relation zwischen der Löslichkeit nnd der Wärmetönung bei seiner Anflösung besteht.

Hr. A. Cahours theilt der Akademie weitere Versuche über die Sulfine mit.

Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Bromacetyl auf 100° entstehen Trimethylsulfinbromid und Thioessigsäuremethyläther

$$2\,S\,(CH_3)_2 + C_2H_3OBr = S\,(CH_3)_3\,Br + C_2H_3O\,.\,SCH_3.$$

Jodacetyl wirkt in ähnlicher Weise ein, nur ist die Reaction heftiger.

Trägt man nacb und nacb Krystalle von Bromcyan in abgekühltes Methylsulfid, so beobachtet man eine sehr energiscbe Einwirkung unter Bildung von Trimethylsulfinbromid und Sulfocyansäuremethyläther:

$$S(CH_3)_2 + CNB_3 = CH_3B_2 + CNS.CH_3$$
$$CH_3B_2 + S(CH_3)_2 = S(CH_3)_3Br.$$

Umgekehrt wird Sulfocyansäuremethyläther durcb Jodmethyl in der Kälte langsam, rasch bei 100° angegriffen; aus dem durcb Jod gefärbten Reactionsprodukte konnte ausser Trimethylsulfinjodid kein anderer bestimmter Körper isolirt werden. Dasselbe enthielt jedenfalls kein Jodcyan, welches sich nacb folgender Gleichung bätte bilden können:

$$CNS.CH_3N + 2CH_3J = S(CH_3)_3J + CNJ.$$

Die australiscbe und viele südamerikaniscbe Wollsorten sind mit vegetabilischen Ueberresten gemengt, deren Gegenwart lange der Anwendung dieser Wolle in der Spinnerei ein Hinderniss in den Weg gesetzt. Die mecbaniscben Mittel, welcbe man zur Entfernung dieser Ueberreste angewendet hat, sind zu nnvollkommen nnd kostspielig nnd man hat endlich die Sache vom cbemiscben Standpunkte aus angegriffen.

Man hat in der verdünnten Scbwefelsäure oder dem Alluminiumchlorid Agentien gefunden, welche bei mässiger Temperatur (140°) die Cellulose zerstören, ohne die Wollfaser merklich anzugreifen. Die HHrn. J. B. Barrat und Salvetat haben nun eine sebr grosse Anzabl der verschiedensten Säuren nnd Salze in dieser Richtung geprüft und sehr zablreicbe Substanzen aufgefunden, welche den gesuchten Zweck erfüllen, d. h. die Pflanzenfasern zn zerstören, obne die Thierfaser zu verändern. Ich führe hier einige derselben an: SH_2O_4, HCl, NO_3H, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, SO_4KH, Bo_2O_3, $C_2H_2O_4$ etc. etc.

Hr. P. Miquel hat durch Einwirkung von Chloracetyl nnd Chlorbenzol auf trocknes Bleisulfocyanat, die Sulfocyanate des Acetyls und Benzoyls bereitet. Ersteres $CNS.C_2H_3O$ bildet eine farblose be 131—132° siedende Flüssigkeit, welche einen brennenden Gescbmack besitzt und deren stechenden Dämpfe die Angen stark angreifen. Dichte 1.151 bei 16°. Wasser zerlegt es bei 100°, theilweise in Essigsäure und Schwefelcyansäure, theilweise in Kohlenoxysulfid nnd Acetamid:

$$CNS.C_2H_3O + H_2O = CNSH + C_2H_3O.OH$$
$$CNS.C_2H_3O + H_2O = COS + C_2H_3O.NH_2.$$

Benzoylsulfocyanat $CNS.D_7H_5O$ gebt im luftverdünnten Raum bei 200—205° über und besitzt bei 16° die Dichte 1,197. Wasser zersetzt es in ähnlicber Weise wie die Acetylverbindung.

Hr. Bondonneau macht weitere Angaben über die Eigenschaften der 3 Dextrine α, β und γ, deren Existenz er annimmt.

Beim Abkühlen auf 1⁰ der stark concentrirten Lösungen (24 bis 25⁰ Baumé) der Dextrine α und β, bildet sich an dem Boden der Gefässe ein milchiger Absatz, der sich bei höherer Temperatur wieder löst. Dextrin α wird durch Diastase in der Kälte nach sehr kurzer Zeit in Dextrin β verwandelt; die Lösung färbt sich alsdann durch Jod nicht mehr. Dextrin γ wird hierbei nicht gebildet.

Dextrin γ konnte nicht rein erhalten werden; unter der Einwirkung der Hefe nimmt es leicht Wasser auf und vergährt; ebenso hydratirt es sich leicht beim Aufbewahren seiner kalten wässerigen Lösung.

Hr. Bondonneau hat folgendes Rotationsvermögen für diese verschiedenen Körper gefunden:

Stärke	α_D.	216⁰
Dextrin α	-	186⁰
- β	-	176⁰
- γ	-	164⁰
Glucose	-	52⁰

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. December.

Hr. A. Gautier spricht über die Coagulation des Blutes und Hr. Miquel über die Sulfocyanate des Aethyls und Benzoyls. Der ersten Arbeit habe ich schon früher erwähnt und der zweiten oben.

Hr. Terreil schlägt vor zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten dieselben durch Schmelzen mit Barythydrat aufzuschliessen. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gefällt, zum Kochen erhitzt, filtrirt und eingedampft. Der Rückstand enthält die Alkalien in der Form von kohlensauren Salzen, ferner Spuren Kieselsäure und etwas organische Substanz (aus den Filtern herrührend). Er wird mit etwas Salzsäure aufgenommen, nach dem Eindampfen gelinde geglüht und mit Wasser behandelt, welches die reinen Chloralkalien auflöst. Die letzteren werden endlich wie bekannt getrennt.

Hr. Ch. Friedel hat Krystalle des einfach gebromten Camphers gemessen, welche von Hrn. Clin dargestellt worden. Es sind klinorhombische Prismen mit hemiedrischen Formen; beobachtet wurden: ∞P; $\infty P\infty$; $[P\infty]$; OP; $+ mP\infty$; die Fläche $[P\infty]$ kommt nur hemiedrisch vor. Winkel $\infty P : \infty P = 78^0 52'$; $OP : \infty P\infty = 93^0 53'$; $[P\infty] : [P\infty] = 88^0 10'$.

Hr. Friedel hat ferner die Krystallform des salpetrigsauren Bariums bestimmt. Die Krystalle, welche von Hrn. Berthelot dargestellt worden, gehören dem orthorhombischen System an und be-

stehen aus drei oder mehreren, nach der Art des Arragonits verwachsenen Pyramiden, deren Endkantenwinkel 123° 39′ beträgt.

Hr. S. Cotton beschreibt eine Verbindung von schwefelsaurem Chinin und Phenol, welche man beim Vermischen der gesättigten alkoholischen Lösungen beider Substanzen erhält. Diese Verbindung ist in Alkohol weniger löslich als das Chininsulfat; sie scheint zu enthalten.

$$(C_{24}H_{24}N_2O_2)_2\,SO_4H_2,\ C_6H_6O + 6\,H_2O$$

Hr. Roorda Smit schlägt vor, das Ammoniumacetat nicht wie gewöhnlich durch Sättigen von Eisessig mit trocknem Ammoniakgas zu bereiten, sondern durch Eintragen von Ammoniumcarbonat in auf dem Wasserbade erhitzten Eisessig.

In einer zweiten Abhandlung, welche schon in diesen Berichten Aufnahme gefunden hat, bespricht derselbe Chemiker die Einwirkung des Ammoniumsulfits auf Nitrobenzol.

---

20. R. Gerstl, aus London, den 31. December.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft berichtete Hr. Alder-Wright über weitere theoretische Ergebnisse seiner in Gemeinschaft mit Hrn. Beckett betriebenen Untersuchung der Opiumbasen und der Abkömmlinge derselben. Verfasser haben im Gange des Studiums dieser Körper verschiedene Reactionen mit Meconin, Opian- und Hemipinsäure vorgenommen, und gelangten zur Ueberzeugung, dass diesen Verbindungen die Structurformeln:

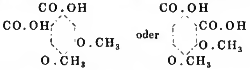
$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CH_2\\CO\end{array}\right\rangle O\\O.CH_3\\O.CH_3\end{array}\right.,\quad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}COH\\CO.OH\\O.CH_3\\O.CH_3\end{array}\right.\ \text{und}\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH_3\\O.CH_3\end{array}\right.$$

bezüglich zukommen. Die von Matthiessen und Foster gemachte Wahrnehmung, dass Opiansäure beim Schmelzen mit Aetzkali (bei nicht zu grosser Hitze) Meconin und Hemipinsäure liefert, wird von Wright und Beckett bestätigt; bei fortgesetzter Einwirkung treten noch andere Produkte auf. Meconin verliert beim Schmelzen mit Aetzkali bei 210° eine Methylgruppe und wird zu Methylnormeconin,

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\CH_2\end{array}\right\rangle O\\OCH_3\\OH\end{array}\right.$$; wird das Erhitzen bis auf 240° fortgesetzt, so

gehen zwei Atome Wasserstoff fort und es entsteht Protocatechusäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$. Wird Hemipinsäure mit Aetzkali bis auf 240° erhitzt, so gewinnt man blos Protocatechusäure, — Hemipinsäure ist daher als Carboxyldimethylprotocatechusäure aufzufassen.

Die Anhydrirung der Hemipinsäure beim Erhitzen auf 180°, wie Matthiessen und Wright vor einigen Jahren gezeigt haben, wird gleichfalls bestätigt und hieraus geschlossen, dass die beiden CO.OH-Gruppen muthmaasslich in der Phtalsäure-Abtheilung seien, d. h. 1.2, und somit dürfte Hemipinsäure symbolisirt werden durch:



wenn man Protocatechusäure als ein 1.3.4-Benzolderivat ansieht.

Erhitzen mit Natronkalk führt Hemipinsäure unter Austritt von zwei Molekülen Kohlensäure in Dimethylprotocatechusäure,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}O.CH_3\\O.CH_3\end{matrix}\right.,$$

über, aus welcher durch Jodwasserstoffsäure reines Brenzcatechin und Jodmethyl (letzteres in theoretischer Menge) entstehen.

Opiansaures Natron liefert beim Erhitzen mit Natronkalk eine kleine Menge von Methylvanillin (Dimethylprotocatechualdehyd), identisch mit dem von Tiemann durch Methylirung von Vanillin erhaltenen $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\COH\\OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right. = CO_2 + C_6H_3\left\{\begin{matrix}COH\\OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$, welches durch Oxydation Dimethylprotocatechusäure, und bei Behandlung mit Salzsäure Chlormethyl und Vanillin (Monomethylprotocatechualdehyd, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}COH\\OCH_3\\OH\end{matrix}\right.$, letzteres identisch mit dem aus Vanille und Coniferin dargestellten, liefert.

Matthiessen und Foster gaben an, dass die Reaction zwischen Hemipinsäure und Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2\,HJ = CO_2 + 2\,CH_3J + C_7H_6O_4$$

verlaufe, während in jüngerer Zeit Liechti behauptete, dass der Process in der folgenden Weise vor sich ginge:

$$2\,C_{10}H_{10}O_6 + 4\,HJ = C_2H_2O_4 + 4\,CH_3J + C_{14}H_{10}O_8,$$

wobei die letztbezeichnete Verbindung in zwei isomeren, von Liechti

„Opin-“ und „Isopinsäure“ genannten Formen auftrete. Verfasser erklären beide Ausdrucksweisen für unrichtig;

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\O.CH_3\\O.CH_3\end{matrix}\right. + HJ = CH_3J + C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\O.CH_3\\OH\end{matrix}\right. .$$

soll der Vorgang sein. Später bildet sich dann eine Säure, die mit Liechti's Isopinsäure identisch zu sein scheint, und von den Verfassern Methylnorhemipinsäure genannt wird, und welche durch Erhitzen in Kohlensäure und Methylprotocatechusäure zerfällt; letztere geht dann unter der fortgesetzten Einwirkung der Jodwasserstoffsäure in Protocatechusäure über. Liechti's Opinsäure ist wahrscheinlich ein Anhydrid der Methylnorhemipinsäure, möglicherweise

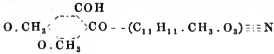
$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO\\O.CH_3\end{matrix}\right\rangle O.$$

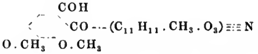
Keine isomere Form der Protocatechusäure, wie etwa die in der obigen Gleichung von Matthiesen und Foster gegebene „Hypogallussäure“ konnte entdeckt werden.

Methylnorhemipinsäure giebt beim Schmelzen mit Aetzkali (240°) gleichfalls Protocatechusäure; mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht im ersten Stadium Methyl- und nachher eine Protocatechusäure; mit Bimstein gemengt der Destillation unterworfen, bildet sich unter Austritt von Kohlensäure eine kleine Menge von Methylprotocatechusäure, und später, unter fernerer Ausscheidung von Kohlensäure, ein wenig Guajacol Methylbrenzcatechin).

Behandlung der Hemipinsäure mit Salzsäure ruft dieselben Processe hervor wie die mit Jodwasserstoffsäure; die in diesem Falle von Matthiessen und Foster erhaltene „Methylhypogallussäure“ ist eben nur Methylprotochatechusäure.

Aus allen bisher gewonnenen Resultaten folgern Alder-Wright und Beckett, dass Narcotin in einer der folgenden Weisen anzusehen sei:


(1)


(2)

Die Siede- und Schmelzpunkte (corr.) der in dieser Mittheilung angeführten Substanzen werden von dem Verfasser folgendermaassen gegeben:

	Siedep.	Schmelzp.
Meconin	—	102—102.5°
Hemipinsäureabkömmling . . .	—	181—182
Hemipinsäureanhydrid	—	166—167
Dimethylbrenzcatechin	204—206°	—
Jodmethylabkömmling desselben .	40—45	—
Brenzcatechin (rein)	—	101—102
Protocatechusäure	—	198—199
Methylvanillin . . . (ungefähr)	283	41
Vanillin	—	80
Dimethylprotocatechusäure . . .	—	174
Monomethylprotocatechusäure . .	—	250—251
Methylnorhemipinsäure	—	150 (mit Zersetzung)
Methylnormeconin	—	125.

Schliesslich gab Hr. Alder-Wright die vorläufige Mittheilung, dass es ihm und Hrn. Beckett gelungen wäre, ein neues, von ihnen Oxynarcotin genanntes Alkaloïd darzustellen, dem wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_{11}.CH_3.NO_3.CO.C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2$ zukomme.

Hr. Armstrong gab die Richtigkeit der Structurformeln der Hemipinsäure und der Opiansäure vollständig zu, fand aber die experimentelle Evidenz für die Formeln des Meconins und des Narcotins minder genügend. Die Bildung von Meconin und Hydrocotarnin aus Narcotin beim Erhitzen des letzteren mit Wasser würde von Hrn. Alder-Wright so aufgefasst, als ob in erster Linie Opiansäure entstünde, die nachher zu Meconin reducirt würde, allein eine solche Reduction der Opiansäure ist bisher experimentell unerwiesen. Doch neigt sich Hr. Armstrong der Ansicht zu, dass die angegebene Structurformel des Narcotins grosse Wahrscheinlichkeit für sich habe.

An demselben Abende hatten wir noch die folgenden Mittheilungen:

„Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf die Haloïdabkömmlinge von Phenol“, von HH. H. E. Armstrong und P. Harrow. Wird Trichlorphenol mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefligsaurem Kali auf 170° erhitzt, so erhält man eine Gemenge von dichlorphenolsulfonsaurem und chlorphenoldifulfonsaurem Kali, welches durch Behandlung mit Salpetersäure Dichlor-Orthonitrophenol und Parachlor-Diorthonitrophenol liefert, aus welchem Umstande gefolgert wird, dass in dem die Constitution Cl : 1 — Cl : 4 — Cl : 6 besitzenden Trichlorphenol die zwei Chloratome in der Orthó-Stellung verdrängt werden. Operirt man aber rückwärts und substituirt Chlor für die Schwefelgruppen, so entstehen die zwei möglichen Dichlor-

phenolsulfonsäuren, nämlich Dichlorphenol-Ortho- und Dichlorphenol-Parasulfonsäure.

Durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali werden Mono- und Dichlorphenol gleichfalls in Sulfosäure übergeführt.

Tribromphenol verhält sich unter gleichen Bedingungen ganz verschieden; es bildet sich nur sehr wenig Sulfosalz, und das Hauptprodukt ist ein amorpher, in Alkalien und in Alkohol unlöslicher Körper. Das gleichzeitige Auftreten von schwefelsaurem Kali deutet auf eine Reduction des Tribromphenols.

„Notiz über die Wirkung von Salpetersäure auf Tribromphenol", gleichfalls von Armstrong und Harrow. Bekanntlich verwandelt Salpetersäure Trichlorphenol in Dichlorchinon; Tribromphenol liefert unter gleichen Bedingungen Paranitrodibromphenol. Bei Zusatz von mehr als einem Molekül Säure wird aus dem Nitrodibromphenol Dinitrobromphenol, und letzterer Körper allein entsteht, wenn grosser Ueberschuss von Säure gebraucht wird.

„Sebacinate der Alkoholreihe", von E. Neison. Beschreibung der Bereitung dieser Körper und Eigenschaften derselben. Sebacinsaures Methyl wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf in Methylalkohol gelöste Sebacinsäure erhalten. Es krystallisirt in perlglänzenden Nadeln, die bei 38° schmelzen und bei 287° sieden. Die Aethylverbindung erhielt Verfasser durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Sebacinsäure, und in analoger Weise wurde die Amylverbindung dargestellt.

„Verbindungen von Aether mit wasserfreien Chlormetallen", von P. P. Bedson. Digeriren von Vanadiumoxychlorid mit Aether bei 70° führt zur Bildung von nadelförmigen, bei 20° schmelzenden, Krystallen von der Zusammensetzung $V\,Cl_3\,(C_2\,H_5\,O)_2$. Aether und Titantetrachlorid liefern $Ti\,Cl_4\,(C_2\,H_5\,O)_2$, eine gelbe krystallinische, bei 45° schmelzende Masse, und Titantrichlorhydrin, $Ti\,Cl_3\,.\,C_2\,H_5\,O$, eine bei 78° schmelzende Substanz.

„Wechselnde Zusammensetzung von Flusswasser", von J. Andrews. Analytische Zahlen bezüglich der soliden Bestandtheile des Flusses Don (England, Grafschaft York) zu verschiedenen Jahreszeiten.

Die in der vorjüngsten Sitzung zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

Gladstone und Tribe, „Zersetzung von Alkohol und seinen Homologen durch die vereinte Wirkung von Aluminium und der Halogenverbindungen desselben." Giesst man eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol auf fein vertheiltes Aluminium, so erfolgt eine lebhafte Reaction und Wasserstoff wird in grossen Mengen frei. Der in der Flasche bleibende teigig-zähe Rückstand giebt bei Erhitzen auf 100° Alkohol ab und lässt einen festen, bei 275° flüssig werden-

den Rückstand zurück. Beim Erhitzen auf den letztgenannten Grad gehen Alkohol und ein öliger, Jod enthaltender Körper über. Wird der in zweiter Reihe gewonnene Rückstand noch höher erhitzt, so zersetzt sich derselbe, und es treten Alkohol, Aethylen und Thonerde auf. Ganz interessant ist aber das Ergebniss, wenn die Destillation des Rückstandes unter vermindertem Drucke statt hat, es sublimirt dann eine grünlich weisse Substanz über, die in der Analyse sich als Aluminium-Aethylat, $Al_2 (C_2 H_5 O)_6$, erwies. Dies wäre das zweite Beispiel eines destillirbaren, sauerstoffhaltigen, organo-metallischen Körpers; das erste ist natürlich Kakodyloxyd.

Die Substitution von Jod- oder Brom-Aluminium und metallischem Aluminium für dies letztere und alkoholische Jodlösung führte zu denselben Resultaten, nur verging die Reaction mit weniger Heftigkeit. Amylalkohol, an die Stelle des Aethylalkohols gebracht, gab die analoge Amylverbindung.

Stenhouse und Grove, „Weihrauchharz". Diese, aus Britisch Guiana stammende, auch Hyawagummi oder Cominaharz genannte Substanz enthält neben einem flüchtigen Oele ein krystallisirbares und ein nichtkrystallisirbares Harz. Das flüchtige Oel wird durch Destillation im Wasserdampfstrome abgeschieden; es hat die empirische Formel $C_5 H_8$, und Verfasser die demselben den Namen Conimen ertheilen, meinen, dass es in die $C_{15} H_{24}$-Gruppe gehöre. Es besitzt einen angenehm aromatischen Geruch, siedet bei 264°, und polymerisirt unter der Einwirkung von Schwefelsäure. Das erwähnte krystallisirbare Harz bildet kleine, farblose Nadeln von der Zusammensetzung $C_{46} H_{76} O$, schmilzt bei 175°, und löst sich nur spärlich in kochendem Spiritus.

J. Spiller, „Natürliches Chlorcalcium von Guy's Cliff". Verfasser bemerkte an einer Stelle dieses bekannten, in der Nachbarschaft des historisch-berühmten Schlosses Warwick befindlichen Sandsteinfelsens eine schleimige Auswitterung, die sich bei näherer Untersuchung als eine mehr oder weniger unreine Lösung von Chlorcalcium erwies. Es wird aus diesem Vorkommen die Existenz nahe liegender Salzlager geschlossen.

G. S. Johnson, „Fehlerquellen in der Analyse organischer stickstoffhaltiger Körper." Das zur Absorption der Kohlensäure genommene Aetzkali enthielt Kaliumnitrit (schon vor dem Beginne der Analyse). Eine zweite Fehlerquelle ist das Abgeben von Wasserstoffgas durch das in der Verbrennungsröhre vorgelegte metallische Kupfer, wenn solches, wie üblich, im Wasserstoffstrome reducirt worden war.

M. M. P. Muir, „Einige Wismuthverbindungen". Erhitzen von Wismuth im Chlorstrome giebt schöne Krystalle von Trichlorwismuth die in einem Strome von trockener Kohlensäure unverändert sublimirt

werden können. In ähnlicher Weise wird die analoge Tribromverbindung dargestellt. Beim Einleiten von Chlorgas in kochende Aetzkalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, entsteht ein braunes Produkt, das beim Kochen mit Salpetersäure Wismuthsäure, $H Bi O_3$, liefert.

W. Ramsay, „Wismuthhaltiger Kies.“ Analyse eines im Glasgower Universitätsmuseum befindlichen derartigen Minerales führte zur Formel $(Ni Co Fe) (As Bi)_3$.

Am 30. December v. J. fand die feierliche Jahresversammlung der Royal Society statt, in welcher die von der Gesellschaft ertheilten Medaillen an die verdienstvollen Empfänger übergeben wurden. In meinem vorigen Briefe bereits habe ich erwähnt, dass Professor A. W. Hofmann die Copley Medal erhalten hat. Hrn. W. Crookes wurde eine Königliche Medaille zu Theil. Solchen Lesern dieser Blätter, denen die traditionell hohe Auszeichnung, welche die Copley-Medaille ihrem Besitzer ertheilt, gar nicht oder nur wenig bekannt ist, dürfte ich am besten dadurch einen Begriff von dem Prestige, das an dieser Medaille haftet, geben, dass ich einige der grossen Namen unserer Wissenschaft, die in der Liste der Empfänger sich finden, anführe. Der erste der Chemiker, 1766, ist Cavendish; ihm folgt einige Jahre später Priestley, und am Anfange unseres Jahrhunderts Davy. An diese Grössen reihen sich dann an Prout, Faraday und Graham, unter den Engländern; Berzelius, Liebig, Dumas, Chevreul, Bunsen, Wöhler und Pasteur, unter den Ausländern. In diese glänzende Liste reihte nun die Suffrage der wissenschaftlichen — nicht ausschliesslich chemischen — Welt Grossbritaniens den Namen unseres Präsidenten ein.

---

21. A. Kuhlberg, aus St. Petersburg.

(Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 4/16. December 1875.)

Hr. A. Borodin berichtet für Hrn. A. Dobroslawin über eine Vorrichtung, welche gestattet, die beim Erhitzen der Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt gebrauchten zugeschmolzenen Röhren zu ersetzen. Die an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre wird durch einen Kautschukpfropfen mit Schraube (Flemming's Patent) geschlossen. Die metallischen und hölzernen Theile des Korkes werden durch eine Kautschuckkappe bedeckt. Solche Röhren sind sehr zu empfehlen bei Analysen u. s. w.

Unter Hrn. A. Dobroslawin's Leitung sind an den HH. Leuberg und Georgiewsky Untersuchungen ausgeführt worden, die

sich auf die Einwirknng des Speichels auf die verschiedenen Sorten des Stärkemehls beziehen, ferner über den Einfluss verdünnter Säuren auf die Eigenschaft des Speichels Stärke in Zucker zu verwandeln. Aus den Versuchen folgt, dass bei sonst gleichen Umständen Kartoffelstärke weniger Zeit erfordert um in Zucker verwandelt zu werden als Maismehl, Reisstärke, Weizenstärke. Maisstärke steht in der Mitte zwischen Kartoffel- und Weizenstärke. Obgleich Reisstärke schwerer in Zucker übergeht, als Waizenstärke, so ist der Unterschied doch sehr gering. Die lösliche Stärke verhält sich wie die Kartoffelstärke.

Hr. M. Goldstein hat gefunden, das bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dinitrodiphenol $C_{12}H_6(NO_2)_2(HO)_2$ ein Produkt erhalten wird, das die Benzoylgruppe zweifach enthält. Der neue Körper krystallisirt in Nadeln, die bei 201^0 schmelzen. In Wasser ist diese Verbindung völlig unlöslich, in kaltem Alkohol schwierig, in kochendem schwer, in kaltem Benzol leichter. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Dibenzoyldinitrodiphenols. Bei der Einwirknng rauchender Salpetersäure erhält man Nitrobenzol. Alkoholische Kalilösung giebt Dinitrodiphenol nnd Benzoësäure.

Hr. A. Buttleroff giebt folgende Mittheiluugen:

Für Hrn. A. Saytzeff über die Diallyloxalsäure $C(C_3H_5)_2HO.CO_2H$. Der Aether dieser Säure wird dargestellt, indem man Zink und Jodallyl auf Oxalsäureäther einwirken lässt. Er siedet bei 213.6^0. Spec. Gew. bei $0^0 = 0.9873$ bei 18^0 0.9718. Durch Aetzbaryt wird dieser Aether zersetzt, und man erhält die Säure, die nicht ohne Zersetzung destillirt, aber in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. Die Salze des Bariums, Zinks und Silbers wurden dargestellt.

Für die HH. A. und M. Saytzeff: Ueber die Bildung eines Allyldimethylcarbinols $(C_6H_5)(CH_3)_2C(HO)$ bei der Reaction von Jodallyl, Zink und Aceton. Der neue Alkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die nach Campfer riecht und bei 120^0 siedet.

Für Hrn. A. Kolli über die Strucktur der Glycose. Hr. Kolli nimmt für diese Verbindung folgende Zusammensetzung an

$$
\begin{array}{c}
CH_2(HO)\quad CH_2(HO) \\
\searrow\ \swarrow \\
C(OH) \\
| \\
CO \\
| \\
CH(HO) \\
| \\
CH_2(HO)
\end{array}
$$

Eine weitere Begründung dieser Formel soll bald folgen.

Hr. A. Buttleroff theilt mit, dass das Pseudobutylen (aus dem secundären Butylalkohol) in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich

ist, als das Isobutylen. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Schwefelsäure und Wasser löst das Pseudobutylen sehr langsam. Wendet man 2 Th. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser an, so sind immer noch einige Tage erforderlich und nicht einige Stunden wie bei dem Isobutylen. Dieses verschiedene Verhalten der beiden isomeren Verbindungen bietet einiges Interesse.

Hr. N. Menschutkin berichtet über eine Arbeit des Hrn. N. Bunge. Die Electrolyse der wässrigen Lösungen der Oxalsäuresalze. Hr. Bunge fand, dass am negativen Pole Wasserstoff abgeschieden wird, am positiven Pole aber entweder Kohlensäure allein oder Kohlensäure und Sauerstoff. Das Mengenverhältniss der letzteren zwei kann sich stark verändern, je nach den Versuchsbedingungen. Durch Verstärkung des Stromes vermehrt sich der Gehalt an Sauerstoff, aber durch Vergrösserung der Oberfläche der Anode, Verstärkung der Salzlösung und Erhöhung der Temperatur vermindert sich die Menge des Sauerstoffes und es vermehrt sich die entsprechende Menge der Kohlensäure.

Petersburg, den 14/28. December 1875.

---

22. R. Gnehm, aus Zürich, am 24. December 1875.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 15. November 1875.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Kopp unternahm Hr. J. Barbieri eine Reihe von Tanninbestimmungen nach der von A. Carpene vorgeschlagenen Methode [1]). Carpene empfiehlt, den Gerbstoff durch eine mit viel Ammoniak versetzte Lösung von Zinkacetat auszufällen, den Niederschlag nach Auswaschung mit heissem Wasser in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und den Gehalt der Lösung an organischer Substanz durch eine Permanganatlösung zu titriren, deren Titer empirisch auf ein käufliches Tannin gestellt ist. Hr. Barbieri stellte zunächst eine Lösung von reinem Tannin (1 Grm. in 1 Liter) Wasser dar und titrirte diese Lösung mit Chamäleon um den Wirkungswerth der letzteren kennen zu lernen. Hierauf suchte er das Tannin in seiner Lösung nach der Carpene'schen Methode zu bestimmen, konnte aber trotz vieler Versuche nicht die verlangten Resultate erhalten. Er verfuhr daher in etwas anderer Weise. Die Tanninlösung wird mit einem Ueberschuss der ammoniakalischen Zinkacetatlösung versetzt, die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Niederschlage zum Kochen erhitzt und hierauf circa $\frac{1}{2}$ des

---

[1]) Diese Ber. VIII, 822.

Flüssigkeitsvolumen durch Eindampfen entfernt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Von etwa vorhandenen unlöslichen Körpern wird die Lösung durch Filtration getrennt und das erhaltene Filtrat mit Chamäleon titrirt. (Oft bleibt ein Theil des durch die ammoniakalische Zinkacetatlösung erzeugten Niederschlages an den Gefässwandungen haften und ist nur schwer von diesen loszutrennen. Man wäscht in diesem Falle den Niederschlag im Fällungsgefässe durch Decantation aus und nimmt die Lösung mit Schwefelsäure im Präcipitationsgefässe selbst vor).

Auf diese Weise wurden immer constante Resultate erhalten.

Hr. Barbieri prüfte diese Methode noch auf andere Art. Er entzog einem Veltlinerwein das darin enthaltene Tannin, setzte darauf eine gewogene Menge reines Tannin zu und fand in diesem so behandelten Weine durch Anwendung des genannten Verfahrens genau die zugesetzte Gerbsäuremenge.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs in anderen Körpern ist diese Methode ebenfalls anwendbar. Hr. Barbieri fand in einem käuflichen Kastanienextract, dessen Gerbstoffgehalt nach der Hammer'schen Methode[1]) zu 48.9 pCt. bestimmt wurde, bei Befolgung des soeben beschriebenen Verfahrens 49.6 pCt. Gerbsäure.

Da diese Bestimmungsmethode leicht und schnell ausführbar ist und gute Resultate liefert, so ist sie gewiss in vielen Fällen den sonst gebräuchlichen Tanninbestimmungsverfahren vorzuziehen.

Hr. Barbieri macht ferner Mittheilung über gemischte Azoverbindungen und wird hierüber der Gesellschaft direct berichten.

Hr. H. Schmid bringt eine kurze Notiz über Binitrosulfobenzid. Substituirte Sulfobenzide sind dargestellt worden durch directe Substitution der Wasserstoffatome im Sulfobenzid oder durch Einwirkung von SO_3 auf substituirte Benzine. Letztere Methode ist noch nicht oft angewendet worden (Phenol und SO_3 liefert Bioxysulfobenzid, Brombenzol und SO_3 Bibromsulfobenzid etc.). Hr. Schmid versuchte nun in Gemeinschaft mit Hrn. Noelting Binitrosulfobenzid aus $C_6H_5NO_2$ und SO_3 darzustellen. Die VVf. erhielten ein in silberglänzenden Schüppchen krystallisirendes Produkt und verglichen diesen Körper mit dem Binitrosulfobenzid, welches nach Gericke durch directe Nitration von $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > SO_2$ erhalten wird.

Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse (Unlöslichkeit in Wasser, Schwerlöslichkeit in Alkohol und Leichtlöslichkeit in heissem Eisessig), Schmelzpunkt (gegen 197°) waren bei beiden Produkten die-

---

[1]) Fresenius, quantitative Analyse 1863, p. 840.

selben. Zur weiteren Identificirung wurden die auf den zwei angedeuteten verschiedenen Wegen erhaltenen Nitroverbindnngen in die Amidoprodukte übergeführt (durch Rednctiou mit alkoholischem Schwefelammon). Auch diese stimmen in ihren Eigenschaften überein; sie bilden kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche Nädelchen, welche bei 168° schmelzen. Eine mit den beiden Produkten noch vorzunehmende Analyse wird den endgültigen Beweis der Identität dieser nach den erwähnten verschiedenen Methoden dargestellten Verbindnngen liefern.

Hr. Hausamann sprach über die β-Naphtoësäure; diese Notiz, sowie eine Mittheilung des Hrn. Prof. Weith: „Ueber gemischte Sulfocarbomide" sind in den Berichten durch die HHrn. Verfasser bereits publicirt worden.

Sitzung vom 13. December 1875.

Unsere Gesellschaft hat seit der letzten Sitzung einen schweren Verlust erlitten. Herr Prof. Dr. Emil Kopp ist am 30. November durch einen unerwarteten, plötzlichen Tod seinem grossen Wirkungs- und Freundeskreise entrissen worden. In Ihm verliert die Gesellschaft nicht nur eines der hervorragendsten und thätigsten Mitglieder, sondern auch ihren Präsidenten.

Der Vice-Präsident, Hr. Prof. V. Meyer, gedenkt mit Wärme des Dahingeschiedenen; treffend schildert er sein thatenreiches Leben und seine zahlreichen Arbeiten berührend, weist Hr. Meyer auf den gewaltigen Verlust hin, welchen namentlich die angewandte Chemie in dem Verstorbenen erlitten hat. Die Versammlnng ehrt das Andenken des grossen Mannes durch Erheben von den Sitzen.

Hr. Prof. E. Schulze führte in Gemeinschaft mit Hrn. Urich eine Untersuchung über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rüben aus. Ein bezüglicher Bericht ist von den HHrn. Vff. in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen", Bd. XVIII, S. 296 bereits publicirt worden.

---

23. H. Schiff, aus Florenz, den 1. Januar 1876.

Als Einleitung zu später mitzutheilenden anlytischen Studien über italienische Mineralien und Felsarten legt A. Cossa (Gazz. chim.) dar, wie er bekannte Methoden zur Analyse, namentlich von Felsarten, combinirt in Anwendung bringt. Er bespricht auch die Wichtigkeit der Bestimmung solcher Stoffe, welche nur in geringer Menge vorkommen, und giebt eine Zusammenstellung bezüglich des über das Vorkommen von Phosphorsäure, Lithium, Rubidium und Cäsium in Felsarten bis jetzt Bekannten.

Paternò und Fileti (Gazz. chim.) haben concentrirte Schwefelsäure auf eine Lösung von Benzalkohol und Phenol in Eisessig einwirken lassen und dabei nach der Gleichung:

$$CH^2 \begin{cases} OH \\ C^6 H^5 \end{cases} + C^6 H^5 . OH = H^2 O + CH^2 \begin{cases} C^6 H^4 . OH \\ C^6 H^5 \end{cases}$$

eine geringe Menge von Benzylphenol erhalten. Das durch Wasser abgeschiedene, flüssige, gefärbte Rohprodukt wurde in Kali gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Das Benzylphenol findet sich in den letzten Aetherauszügen. Die flüssigen Nebenprodukte sind nicht weiter untersucht worden. Aehnliche Versuche mit Cuminalkohol ergaben keine zur Untersuchung geeignete Substanz.

Dieselben haben die rothe Substanz untersucht, in welche sich die Nitrocuminsäure am Lichte umwandelt. Eine nur 1 pCt. Säure enthaltende Benzollösung derselben wurde im directen Sonnenlichte 70—80 Stunden lang kochend erhalten und jeden Tag die rothe Substanz abfiltrirt. Die amorphe, rothe Substanz ist saurer Natur; die Zusammensetzung wurde bei verschiedenen Präparaten nicht ganz übereinstimmend gefunden, sie steht aber derjenigen der Nitrosäure sehr nahe. Reductions- und Oxydationsversuche gaben bis jetzt keine genügenden Resultate. — Von drei aus derselben Nitrocuminsäure (Schmelzp. 156—157°) dargestellten isomeren Amidocuminsäuren (vgl. diese Berichte VII, S. 81) konnte die bei 104°.4 schmelzende bei späteren Versuchen nicht wieder erhalten werden. Die grossen Krystalle des betreffenden Präparats waren nach einiger Zeit trüb geworden und zeigten sich in Schuppen der bei 129° schmelzenden Amidosäure zerfallen.

Paternò und Spica (Gazz. chim.) haben Benzylharnstoff dargestellt, indem sie eine Lösung von salzsaurem Benzylamin mit Kaliumcyanat kochen liessen. Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten in Nadeln ab, welche sich mit der nach bereits früher bekannten Methoden bereiteten Verbindung identisch zeigten. — Aus salzs. Dibenzylamin und Kaliumcyanat wurde Isodibenzylharnstoff

$$CO \begin{cases} N (C^7 H^7)^2 \\ NH^2 \end{cases}$$

in dicken Prismen erhalten, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen und bei 124—125° schmelzen; der früher mit Chlorbenzyl erhaltene Dibenzylharnstoff $CO \begin{cases} NH (C^7 H^7) \\ NH (C^7 H^7) \end{cases}$ schmilzt bei 166—167°.

Mittelst salzs. Benzylamin und Kaliumsulfocyanat dargestellter Benzylsulfoharnstoff ist in Wasser sehr löslich und schmilzt bei 101°. — Der dem bekannten, bei 114° schmelzenden Dibenzylsulfoharnstoff $CS \begin{cases} NH . C^7 H^7 \\ NH . C^7 H^7 \end{cases}$ isomere Isodibenzylsulfoharnstoff

$$CS \begin{cases} NH(C^7 H^7)^2 \\ NH^2 \end{cases}$$

wurde aus salzs. Dibenzylamin und Kaliumsulfocyanat in bei 156 bis 157° schmelzenden, langen Nadeln erhalten, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen.

M. Fileti (Gazz. chim.) hat bei Darstellung von Acetylcyanür aus Chloracetyl und Cyansilber ein weisses, aus Alkohol unzersetzt krystallisirendes Nebenprodukt erhalten, welches bei 120° schmilzt und sich namentlich in den gegen 200° übergehenden Antheilen des Destillats, sowie auch im Destillationsrückstand vorfindet. Diese Substanz ist noch nicht näher untersucht. Mit dem von Hübner beschriebenen Isomeren des Acetylcyanürs ist sie nicht identisch, da dieses Isomere bei 69° schmilzt und bei 170° kocht.

P. Spica (Gazz. chim.) hat aus den Rückständen der Bereitung von Paratolunitril mittelst Destillation von Paratoluylsäure mit Kaliumsulfocyanat (vgl. diese Berichte VIII, S. 441) neben viel unveränderter Säure auch eine gewisse Menge von Paratoluylamid

$$C^6 H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO.NH^2 \end{cases}$$

abscheiden können. Die Säure wurde mit Ammoniak ausgezogen und das rückständige Amid aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet sehr feine, abgeplattete Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, Chloroform und Benzin, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bei 135—136° schmelzen. Mit Salzsäure in geschlossener Röhre auf 200° erhitzt, bildet sich Paratoluylsäure. Orthotoluylamid schmilzt nach Weith bei 138°, das isomere Tolylformiamid nach A. W. Hofmann bei 50°.

Die Einwirkung gasförmigen Chlorcyans auf Cuminalkohol ergiebt nach P. Spica eine Gemenge von Krystallen mit einer öligen Flüssigkeit, welche letztere am Besten durch Wasserdampf abgetrieben wird. Die krystallinische Substanz ist Cumylcarbamat, gebildet nach der Gleichung:

$$2(C^{10} H^{13}.OH) + CNCl = C^{10} H^{13} Cl + CO \begin{cases} NH^2 \\ O.C^{10} H^{13}. \end{cases}$$

Seideglänzende, feine Prismen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, oberhalb 200° unzersetzt flüchtig und bei 88 bis 89° schmelzend. Die abgetriebene, bei 220 bis 260° kochende, ölige Flüssigkeit enthält Cumylchlorür und Cuminalkohol und lässt einen in der Kälte krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher bei 108° schmolz und noch nicht näher untersucht wurde. — Festes Chlorcyan scheint auf Cuminalkohol bei 180° in ganz ähnlicher Weise einzuwirken.

A. Christomanos (Gazz. chim.) erhielt Diphenyl beim Behandeln von Phenol mit Kalium bei 240°:

$$2\,C^6H^5.OH + K^2 = C^{12}H^{10} + 2\,KHO.$$

Wird Bromphenyl so durch Natrium oder Zink zersetzt, dass diese Metalle die Kathode einer aus zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Kette bilden, so wird ebenfalls leicht Diphenyl erhalten. — Acetylchlorür wird unter diesen Umständen ebenfalls leicht von Natrium zersetzt und es bildet sich eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche der Autor ihrer Reaction nach für Diacetyl hält.

G. Bellucci (Gazz. chim.) unterzieht eine Mittheilung von Clermont (Compt. rend. LXXX, p. 1591) über Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in den Pflanzen einer Kritik. Er stellt zusammen, was die Bildung von H^2O^2 in den Pflanzen bezweifeln lasse und sucht zu zeigen, dass das von Clermont gefundene H^2O^2 jedenfalls kein Produkt der Vegetation sei.

Bezüglich der Bildung des Arabins (Gummis) in der Pfanzenzelle hat M. Mercadante (Gazz. chim.) eine Reihe von Versuchen begonnen. Aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten glaubt er schliessen zu können, dass das Gummi, bisherigen Angaben entgegen, jedenfalls kein Umwandlungsprodukt der Cellulose sei.

G. Missaghi (Gazz. chim.) hat Krystalle welche sich in einem Extrakt von *Solanum sodomeum* in reichlicher Menge abgesetzt hatten, als aus einem noch nicht näher untersuchten organischsauren Solaninsalz bestehend erkannt. Dieses Solanum gebe eine weit reichere Ausbeute an Solanin als die gewöhnlich zu dessen Darstellung angewandten *Sol. dulcamara* und *tuberosum*.

G. Missaghi hat auch geprüft ob der bei der Vegetation von Schimmelpilzen sich entwickelnde Wasserstoff im freien Zustande in die umgebende Luft übertrete, hat aber dabei nur negative Resultate erhalten.

L. Pesci (Gazz. chim.) empfiehlt zur Darstellung reinen Kaliumbicarbonats aus Alkohol gereinigtes Kalihydrat in 80grädigem Weingeist zu lösen, das Bicarbonat durch überschüssig eingeleitete Kohlensäure abzuscheiden und mit Alkohol auszuwaschen. Chlorüre und Nitrate bleiben im Alkohol zurück.

Chloral wird nach D. Amato (Gazz. chim.) durch Jodkalium in Kohlensäure und Chloroform gespalten, ohne dass sich Jodal bildet. — Chloral mit Jodsäure in geschlossener Röhre auf 100—120° erhitzt bilden ausserdem noch Jodtrichlorid. Letzteres bildet sich aus Chloroform und Jodsäure erst gegen 200°.

Eine in der Gazz. chim. enthaltene Mittheilung von R. Schiff über Nitrosothymol ist bereits in diese Berichte (VIII, S. 1500) übergegangen.

A. und G. De Negri (Gazz. chim.) theilen vorläufig mit, dass der Purpur aus *Murex trecuculus* aus zwei Farbstoffen bestehe, deren einer Indigo sei, welchen sie daraus rein dargestellt haben. Während der Saft von *M. trecuculus* an der Luft sich auch im Dunkelen färbt, ist dies bei demjenigen von *M. brandaris* nur am Licht der Fall; letztere scheint also andere Farbstoffe zu enthalten. Den grünen Farbstoff aus *Elyria viridis* fanden sie mit Chlorophyll übereinstimmend. Auch mit Studien über den Farbstoff der Aplydien sind sie beschäftigt. Ueber eine Controverse darüber, ob das Gewand des h. Ambrosius mit orientalischem Purpur oder mit Indigo gefärbt sei und dass beide Substanzen ganz ähnliche chemische Reactionen zeigen, hatte ich bereits in diesen Berichten V, S. 436 und VI, S. 142 zu berichten.

Um in Gasen, welche vom Sauerstoff, Kohlenoxyd oder Kohlensäure befreit sind, Spuren von Kohlenwasserstoffen nachzuweisen, bringen A. und G. De Negri ein Wenig des Gases in die Barometerleere, lassen Inductionsfunken durchschlagen und studiren den Flammenbogen mittelst des Spektroskops.

Gianetti und Volta (Gazz. chim.) theilen im Anschluss an frühere Versuche (vgl. Berichte VII, p. 1462) weitere Beobachtungen über Ozonerzeugung mittelst der Holz'schen Elektrisirmaschine mit. Ihr Ozonigator besteht aus einer etwa 2^{cm} langen, innen mit Staniol belegten Glasröhre, welche in eine gleichlange $2\frac{1}{2}^{cm}$ weite, aussen mit Staniol belegte Rohre eingesetzt ist. Der Sauerstoff durchströmt den ringförmigen Zwischenraum möglichst vollständig dadurch, dass Ein- und Austrittsröhre sich an nicht entsprechenden Stellen befinden. Je langsamer der Gasstrom und je niedriger die Temperatur, um so mehr Ozon wird erzeugt. Zwischen 5 und 10° und bei Durchgang von $\frac{1}{2}$ Liter per Stunde, wurde ein Maximum von etwa 40 Milligramm Ozon per Liter Sauerstoff erzielt, während unter gleichen Umständen bei Anwendung einer Ruhmkorff'schen Inductionsspirale nur etwa $\frac{1}{4}$ dieser Menge erhalten wurde. Die Autoren betrachten die Holtz'sche Maschine als den Besten und auch im Grossen ökonomischsten Apparat zur Ozonerzeugung. Sie bestätigen eine Beobachtung von Wright bezüglich der raschen Zerstörung der Kautschukröhren in Folge der Bildung reicher Mengen von Schwefelsäure.

E. Pollacci (Gazz. chim.) erinnert daran, dass er bereits in einer im Jahre 1862 dem italiänischen Gelehrtencongress vorgelegten Abhandlung dargethan habe, dass bei dem Schwefeln des Weinstocks der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff das auf das Oidium tödlich wirkende sei und er thut dies durch direkte vergleichende Versuche aufs Neue dar. Im Anschluss an Versuche von F. Selmi über Erzeugung von Wasserstoff bei der Vegetation von niederen pflanzlichen

Organismen (vgl. Berichte VII, 1642 nnd VIII, 906), zeigt Pollacci, dass nicht allein das Oidium, sondern auch den Weinflanzen selbst, so wie sehr viele andere Pflanzen und Pflanzentheile, Schwefelwasserstoff entwickeln, wenn sie mit Schwefel bestreut werden. Das Gas entwickelt sich besonders reichlich an denjenigen Theilen, an welchen die Vegetationsvorgänge am thätigsten sind (Keime, Blätterknospen etc.). Die Entwicklung ist sehr schwach unterhalb 18° und wird erst gegen 30° reichlicher, so z. B. bei Erwärmung durch die Sonne, ohne dass, nach direkten Versuchen, das Licht als solches dabei von Einfluss wäre. Für das Schwefeln des Weinstocks hatte Pollacci bereits 1862 erkannt, dass ein Gemenge von Schwefel und Holzasche der Anwendung des Schwefels allein vorzuziehen sei.

24. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 179, Heft 3.

Mohr, Dr. Ueber die Natur und Entstehungsart der Meteorite. S. 257.
Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe;
Fünfzehnte Abhandlung: Beilstein, F. Ueber Dichlorbenzoësäuren. S. 283.
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan:
12. Saytzeff, Alexander. Zur Kenntniss der Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organischen Verbindungen. S. 296.
13. Wagner, G. und Saytzeff, A. Ueber Amylenbromür und Amylglycol aus Diäthylcarbinol. S. 302.
14. Dieselben. Umwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol. S. 313.
15. Grabowsky, N. und Saytzeff, A. Ueber Butylenbromür und Butylglycol aus dem normalen Butylalkohol. S. 325.
16. Kanonnikoff, J. und Saytzeff, Alexander. Versuch zur Darstellung von secundärem Alkohol mit den Radicalen Aethyl und Allyl (vorläufige Mittheilung). S. 338.
17. Saytzeff, Michael. Diallylcarbinol (vorläufige Mittheilung). S. 339.
18. Flavitzky, F. Ueber die Isomerie der Amylene aus dem Gährungsalkohol. S. 340.

Wassermann, Dr. Max. Ueber die relative Constitution des Eugenols (mitgetheilt von E. Erlenmeyer). S. 366.

II. Archiv der Pharmacie.

Bd. IV., Heft 5 u. 6., Nov. u. Dec.

Nietzki, Dr. R. Zur Gewinnung des Thallium's. S. 385.
Wittstein, G. C. Drei Geheimmittel gegen Hämorrhoiden. S. 393.
Derselbe. Analyse der Asche der Rinde von Sambucus nigra. S. 394.
Schneider, C. Ueber Radix Senegae. S. 395.
Paeler, H. Bestimmung des specifischen Gewichtes. S. 411.
Schelenz, H. E. Ueber Yaborandi. (Mit Abbildungen). S. 414.
Flückiger, F. A. Documente zur Geschichte der Pharmacie. S. 422 u. 481.

Helm, Otto. Die Danziger Wasserleitungs-, Canalisations- nnd Rieselanlagen und daranf bezügliche chemische Analysen. S. 513.
Reichard, E. Nachschrift. S. 530.
Bernbeck, C. Beitrag zur Prüfung der Butter. S. 531.
Mayer jun., W. Zur pharmaceutischen Buchführung. S. 532.
Reicbardt, E. Nachweisnng von Blnt in gerichtlichen Fällen. S. 537.

III. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 218, Heft 6.)

Fischer, F. Ucher die Fabrikation von Pottasche ans Wollschweiss. S. 484.
Uelsmann. Bestimmung des Phosphor im Roheisen, Stahl nnd Eisenerzen. S. 492
Borlase's Trichterberd znr Aufbereitung goldhaltiger, in Quarz eingesprengter Schwefelkiese. S. 495.
Crookes. Die mechanische Wirkung des Lichtes. S. 495.
Erdmenger. Ueber Verwendung vou Alkalien in der Portlandcementfabrikation und Zerfallen von Portlandcement. S. 503.
Eitner, W. Schwefelnatrinm in der Gerberei. S. 508.
Wagner, R. Die gefärbten Resorcin-Derivate. S. 517.
Heilmann. Ueber Kaï-Tbao, ein neues Appreturmittel für Baumwollstoffe. S. 522.
Miller. Reinigung von silberhaltigem Gold mittelst Chlor. S. 523.
Pütsch, H. Betriebsresultate von Torfgas-Schweissöfen. (Regenerationssystem.) S. 524.

IV. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

(Bd. LXXII, Heft 1, Juni.)

Pfaundler. Ueber die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalls und den Zusammenhang dieser Erscheinung mit allgemeinen naturwissenschaftlichen Principien. S. 61.
Liebermann. I. Ueher den Stickstoff nnd Eiweissgehalt der Franen- und Kuhmilch. II. Beitrag zur Frage der Stickstoffbestimmung in Albuminaten. S. 118.
Morawski. Ueber die Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium. S. 135.
Derselbe. Mesaconsanres Natrinm und Chlor. S. 157.
Oser. Ueher die Gerbsänren der Eiche. S. 165.

V. Comptes rendus.

(Tome LXXXI, No. 24, 25, 26.)

Fremy. Sur la théorie de l'affinage du verre. p. 1154.
Berthelot, M. Sur la chaleur de dissolution des précipités et autres corps peu solubles. p. 1157.
Cahours, A Recherches sur les sulfines. p. 1163.
Barral, J. A., et Salvetat. Note sur la destruction de la matière végétale mélangée à la laine. p. 1189.
Schützenberger, P., et A. Bourgois. Recherches snr la constitution de la fibroïne et de la soie. p. 1191.
Miquel, P. Note sur les sulfocyanates des radicanx d'acides. p. 1209.
Bondonneau. De la saccharification des matières amylacées. p. 1210.
Champion, P., et H. Pellet. Influence de l'effeuillage sur le poids et la richesse saccharine des betteraves. p. 1212.
Hartzen, F. A. de. Recherches sur l'Encalyptus globulus. p. 1248.
Lagrange, P, Action des sels minéraux sur la cristallisation du sucre, et détermination de leur coefficient. p. 1249.
Duvillier, E. Action de l'acide nitrique snr les phosphates et les arséniates de baryte et de plomb. S. 1251.
Schlösing, Th. Sur les échanges d'amoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère. p. 1252.

Rossnstiehl, A. Snr le noir d'aniline; observations à propos d'uns Communication de M. Coqulllion. p. 1257.
Boillot, A. Note concernant l'action de l'ozone sur les substances animalss. p. 1258.
Troost st Hantsfeuille. Snr un borure de manganèse cristallisé, st snr le rôle du manganèss dane la métallurgie du fer. p. 1263.
Joly, A. Sur les oxyfluorures ds niobium et de tantale. p. 1266.
Terreil, A. Dosage des métaux alcalins dans les sillcates et dans les matières inattaquables par les acides, au moyen de l'hydrate de baryte. d. 1268.
Clermont, A. Sur un nouveau mode de production de l'acids trichloracétiqne. p. 1270.

VI. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(Toms XXIV, No. 12; tome XXV, No. 1.)

Gautier, Arm. Snr la coagulation spontanée de sang; gaz du eang avant et après la production de la fibrine. — Réponse à la dernièrs note de MM. Mathisn et Urbain. p. 53i.
Cotton, S. Combinaison dn phénol avsc le sulfate de quinins. p. 535.
Boorda Smit, J. A. Préparation de l'acétate d'ammoniaque et de l'acétamide. p. 539.
Roorda Smit. Réaction dn sulfate d'ammeniaqne sur la nitrobenzins. p. 541.
Louguinine, W. Correspondence de Saint-Pétersbonrg du 21. novembre. p. 544.
Bondonneau, L. De la saccharification des matières amylacées. p. 2.
Bremer, J. W. Sur les acides maliques actifs. p. 6.
Oschsner de Conninck, W. Sur un alcool hexylique secondaire. p. 7.
Miquel, P. Sur les sulfocyanates des radicaux acides. p. 12.
Montgolfier, J. de. Sur l'scide camphiqne. p. 13.
Montgolfier, J. de. Sur lee isoméries dn camphre et du bornéol. p. 17.

VII. Journal of the Chemical Society.

(December 1875.)

Campbell-Brown, J. On the Agricultural Chemistry of the Tea Plantatione of India. p. 1217.
Mallet, J. W. On certain Reactions of Tungsten. p. 1228.

VIII. The American Chemist.

(Vol. VI., No. 4.)

Marvin, Tasker H. On the Prodnction of Spectra by the Oxyhydrogen Flame. p. 121.
Endemann, H. Salicylic Acid. p. 121.
Casamajor, P. Funnels with Auxiliary Vertical Tubes. p. 122.
Silliman, Benjamin. Examination of the Body of Mrs. Mary Augnr, of West Meriden, found dead in bed, Monday morning, August 30, 1875. p. 124.
Bradley, L. On the Dissociation of Water by Heat, as a cause of Steam-Boiler Explosions. p. 126.
Wöhler, F. Early Recollections of a Chemist. Translated by Laura R. Joy. p. 131.
Meyer, M. Report on Experiments with Coals of Different Productions. Translated by Josephine Chevalier. p. 136.
Brix, Johann. Analysis of a kind of Edible Earth from Uppsr Hungary. Translated by J. M. Merrick, p. 139.
Nobel, Alfred. On Modern Blasting Agents. p. 139.
Lecoq ds Boisbandran. Chemical and Spectroscopic Character of a Nsw Metal, Gallium, discovered in the Blende of ths Mine of Pierrefitte, in the Valley of Argeles, Pyrenees. p. 146.

IX. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(T. VII, No. 9.)

Grabowsky und A. Saytzeff. Ueber Butylenbromür und das Butylenglycol des normalen Butylalkohols. S. 317.

Kanonnikoff und A. Saytzeff. Versuch einen secundären Alkohol mit den Radikalen Aethyl und Allyl zu erhalten. S. 328.

Saytzeff, M. Ueber das Diallylcarbinol. S. 328.

Zinin. Ueber einige Derivate des Lepidens. S. 328.

Popoff. Oxydation der nicht symmetrischen Acetone. S. 333.

Fuchs, A. Ueber das Isopropylhexylketon. S. 334.

X. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 43 — 46.)

Blömeke. Entwurf einer Aufbereitungsanstalt für Bleierz und Zinkblende.

Hartmann. Die Insel Bornholm und ihr Kohlenbergbau.

Finnlands Hüttenproduction.

Blair's Verfahren zur directen Eisendarstellung.

Fortschritte beim Silber- u. Blei-Hüttenwesen im Westen der Vereinigten Staaten.

Schmidt. Schmelzen der Bleierze im South-West-Missouri.

Ulrich. Zugutemachung goldhaltiger Schwefelkiese in der Colonie Victoria, Australien.

Thum. Bleihüttenwesen zu Carthagena.

Mezger. Die Reynold-Bohrmaschine.

Wilcke. Die Verarbeitung des bei der Theerschweelerei gewonnenen Cokes zu Briquettes.

Loiseau. Ueber eine Methode der Electrolyse und über Clamond's thermo-electrische Batterie.

Pochwerksamalgamation auf den Port-Philipp- & Comp.-Werken an Clunes, Provinz Otago, Neuseeland.

Doppelt wirkende Saug- und Druckpumpe mit 2000 Cbfss. Leistungsfähigkeit per Stunde.

Nursey. Mechanisches Puddeln.

Notizen. Brain's Sprengpulver. Scheurer-Kestner's Zugmesser. Clary, Fortschritte beim Puddeln. Jezler, Zugutemachung kupferhaltiger Schmöllnitzer Schwefelkiese. Das Pribramer Grubenfest auf Veranlassung der erreichten 1000 Meter Tiefe des Adalbertischachtes. Lürmann's Eisenhohofenzustellung mit geschlossener Brust. Thorn, Reinigung der Schwefelsäure von Arsen. Dinenr, Ueber Verbrennung der Gase und die Leitung der Winderhitzungsapparate. Wirkung der Windmenge auf den Eisenhohofenbetrieb. Bell, Ueber das Brennen des Zuschlagskalkes für Hohöfen. Basacolt und Röchs's Methode der Stahlfabrikation. Rowland's beweglicher Rost. Wagner, Ueber den Einfluss verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens. Alvargonzalez, Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Roheisen. Phosphorbronze. Draht zu Grubenseilen. Grosse Production von Holzkohlenhohofen. Wolframmetall-Eisenschmelze. Schwarz, Photographisches Copirpapier für Maschinen- und sonstige Zeichnungen.

Referate. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Bergakademien zu Leoben und Pribram und der k. ungar. Berg- und Forst-Akademie zu Schemnitz.

Besprechungen. L. Ramdohr, Die Gasfeuerung. Jordan, Album du cours de métallurgie professé à l'école centrale des arts et manufactures à Paris. Hübner's Zeitschrift für Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie. Ulrich, Descriptive Catalogue of the Specimens in the industrial and technological Museum at Melbourne, illustrating the Rock System of Victoria. Rühlmann, Allgemeine Maschinenlehre.

Nekrologe.

Anton Schrötter,
Ritter v. Kristelli. [1])
(Ehrenmitglied der deutschen chemischen Gesellschaft.)

Am 15. April 1875 hörte ein rastlos thätiger Geist zu denken und zu streben auf. Vor der Gründung des österreichischen Kaiserstaates geboren, hat Schrötter an der Entwickelung der Wissenschaft in Oesterreich den thätigsten Antheil genommen. Auch er, wie alle seine Zeitgenossen, hat unter dem Druck der vormärzlichen Zeit gelitten, aber wie nur wenigen unter ihnen ist es ihm gelungen, alle Hemmnisse zu überwinden und mit dem Klange weithin schallender Entdeckungen seinen Namen über Oesterreich's Grenzen hinauszutragen.

Anton Schrötter wurde am 26. November 1802 in Olmütz geboren, Sohn eines Apothekers gleich so vielen seiner berühmtesten Berufsgenossen. Von seinem Vater, der übrigens schon 1817 starb, ist nur wenig bekannt. Seine Mutter Pauline war eine Frau voll lebhaften Geistes, die auf die Erziehung des Knaben wesentlichen Einfluss nahm. Sie war selbst die Tochter eines ausgezeichneten Mannes Carl v. Kristelli, der sich als Bürgermeister von Olmütz während der Belagerung durch die Preussen im siebenjährigen Kriege hervorgethan hatte und von Kaiserin Maria Theresia dafür in den Adelstand erhoben worden war.

Der junge Schrötter war ein guter Student. Er absolvirte in seiner Vaterstadt das Gymnasium und die damals vorgeschriebenen 2 philosophischen Jahrgänge an der Universität und hatte das Glück an den Professoren Baumgartner und Knoll, die seine naturwissenschaftlichen und historischen Studien leitcten, zugleich treffliche Lehrer und Freunde zu finden. Die Freundschaft mit dem ersteren namentlich begleitete ihn durch das Leben, in dem die beiden Männer noch oft einander treffen sollten, um schliesslich als Präsident und Generalsecretair der k. Akademie der Wissenschaften neben einander zu wirken.

Schon in jener Zeit entwickelte sich bei Schrötter das Interesse für Naturwissenschaft und die Freude am Experimentiren. Im ober-

[1]) Ich bin in der glücklichen Lage gewesen, für den nachstehenden Nekrolog, wo meine eigenen Erinnerungen nicht ausreichten, schätzbare Daten aus „G. A. Lenoir's Gallerie ausgezeichneter Naturforscher", besonders aber zahlreiche Mittheilungen der verehrten Wittwe des Hingeschiedenen benützen zu können, der ich dafür meinen herzlichen Dank ausspreche.

Einzelne Notizen sind dem vom Prof. J. Loschmidt verfassten trefflichen Nekrolog (Almanach d. k. Akad. d. Wiss. 1875) entnommen.

A. L.

sten Stockwerk des elterlichen Hauses richtete er sich mit den Hilfsmitteln der Apotheke ein Laboratorium ein, das, so unvollkommen es sein mochte, doch ohne Zweifel geeignet war dem jungen Manne schon frühzeitig klar zu machen, dass Büchergelehrsamkeit und Phantasie, ja tiefes Denken nicht im Stande sind Beobachtung und Experiment zu ersetzen.

Als 20jähriger Jüngling verliess Schrötter die Heimath um in Wien Medicin zu studiren. Die ersten Eindrücke, die er von der theilweise mit recht unzureichenden Kräften besetzten Universität empfing, waren, wie er selbst später erzählte, die einer bitteren Enttäuschung. Doch trat zu seinem Glücke wenigstens für einige Fächer bald eine Wendung zum Besseren ein, indem kurz nach seinem Eintreffen v. Ettingshausen und Baumgartner als Professoren der Mathematik und der Physik an die Wiener Universität berufen wurden, an der ausserdem v. Littrow als Astronom und von 1826 an der berühmte Mineraloge Fr. Mohs ihre erfolgreiche Lehrthätigkeit entfalteten. Baron Jacquin nahm die Lehrkanzel der Botanik und zugleich der Chemie ein, eine Combination die für jene Zeit characteristisch genug ist.

Unter dem Einfluss dieser Männer wurde Schrötter in seiner Neigung zu mathematisch naturwissenschaftlichen Studien bestärkt, und fasste endlich den Entschluss sich ganz dieser Richtung hinzugeben. Die freundliche Intervention v. Ettingshausen's verschaffte ihm 1824 dafür die Genehmigung seiner Familie und Dispens vom Studium der Medicin. Von der lästigen Schranke befreit, stürzt sich der junge Mann mit der ganzen Lebhaftigkeit seines Naturells auf das Studium der Naturwissenschaften. Alles bietet ihm Interesse; über Schwierigkeiten hilft ihm sein klarer Kopf hinweg. Allein eben diese Raschheit und Leichtigkeit der Auffassung, diese Empfänglichkeit für jede Anregung schliesst eine Gefahr in sich, eine Gefahr, die gerade bei uns in Oesterreich, wo Strenge und weise Selbstbeschränkung verhältnissmässig seltener vorkommen als leichte Auffassung und erfinderische Phantasie von schwerwiegender Bedeutung ist. Er ist auf dem besten Wege, seine Kräfte zu zersplittern, — da greift zur rechten Zeit der geniale Mohs, dessen Freundschaft er gewonnen hatte, und dem er bis ans Ende seiner Tage mit hoher Verehrung zugethan blieb, in seine Laufbahn ein und weist ihm mit sicherer Hand die chemisch-physikalischen Fächer als seinen Anlagen am meisten entsprechend an. Von nun an war Schrötter's Richtung entschieden, und wenn er doch noch zwischen Chemie und Physik zu schwanken schien, und beide Wissenschaften neben einander betrieb, so war vielleicht weniger Unklarheit des Wollens als die Macht äusserer Verhältnisse daran schuld, die dem Chemiker wenig Aussicht für die Zukunft gewährten. Gleichwohl war dieser Umstand, unter

dessen Einfluss Schrötter noch durch eine lange Reihe von Jahren stand, seiner Entwickelung als selbstständiger Forscher kaum günstig. Denn wenn auch gründliche physikalische Kenntnisse für den Chemiker sehr werthvoll, ja nothwendig sind, so sind doch Chemie und Physik so ausgedehnte Wissensgebiete, dass Kraft und Zeit, dem einen zugewendet, dem andern nothwendig entzogen werden. Es kann dann leicht die eine Wissenschaft gegenüber dem Forscher, der sich eben der Anziehung, die die andere auf ihn äussert, hingiebt, die Rolle des katalytisch wirkenden Körpers spielen, der die Verbindung, mit der er in Berührung steht, zerlegt, obgleich seine ins Treffen geführten Anziehungskräfte nicht stark genug sind, um zur Vereinigung mit dem einen oder andern der Elemente, aus denen die Verbindung bestand, zu führen.

Glücklicherweise trat eine so schlimme Folge bei Schrötter nicht ein. Er benützte alle, freilich nur spärlichen Hilfsmittel, die Wien damals der Heranbildung eines Chemikers bieten konnte. Es wurde schon oben erwähnt, dass Jacquin die Chemie an der Universität vertrat. Er war ein wohlwollender und vielseitig gebildeter Mann, dessen Haus durch viele Jahre ein Centrum des geselligen Verkehrs unter den Gelehrten Wiens abgab, allein ein Chemiker im wahren Sinn des Wortes, ein Experimentator und Forscher war er nicht. Sein Vortrag war klar und deutlich bis zur Langeweile, aber zugleich unvollständig in wichtigen Dingen. Am polytechnischen Institute lehrte damals B. Scholz, an der trefflichen Schule des Bombardiercorps Baron J. Smola, der später hochverdiente General der Artillerie, damals Oberlieutenant und Docent der Chemie. Ihm verdankte Schrötter die damals seltene Gelegenheit, sich mit praktisch-chemischen Untersuchungen zu beschäftigen, und dort führte er seine ersten 1830 veröffentlichten Arbeiten (Mineralanalysen) aus.

Der Aufenthalt in Wien war für den jungen Gelehrten, der 1827 Assistent an der Lehrkanzel der Physik und Mathematik und zugleich Supplent der ersteren wurde, eine Zeit der Arbeit und gründlichen Vorbereitung für die wissenschaftliche Laufbahn. Das ernste Studium hielt ihn jedoch nicht ganz von wohlthätig wirkender Zerstreuung ab. Ein Freund der schönen Natur durchschweifte er gern zu Fuss die Gebirge und eine in Baumgartner und v. Ettingshausen's Zeitschrift in jener Zeit veröffentlichte Beschreibung seiner Besteigung des Grossglockner, nebst physikalischen und geognostischen Bemerkungen, zeigt, wie er stets das Nützliche mit dem Angenehmen zu verbinden verstand.

Die Wanderungen in den Alpen sollten übrigens eine grössere und in sein weiteres Geschick tief eingreifende Bedeutung erlangen, denn sie brachten ihn in Berührung mit dem wohlwollenden Erzherzog Johann, der damals eben im Begriffe stand, das in Graz

schon früher von ihm gegründete Joanneum aus einem Provinzial-Museum, wie es ursprünglich war, in eine höhere technische Lehranstalt zu verwandeln. Der persönliche Eindruck, den der ebenso liebenswürdige wie strebsame junge Mann auf den Erzherzog machte, muss ein sehr günstiger gewesen sein, denn ihm verdankte Schrötter zunächst die 1830 erfolgte Berufung als Professor der Chemie und Physik an das Joanneum. Zum ersten Male fand sich Schrötter in einer Stellung, die ihm Unabhängigkeit gab, aber auch Verantwortung und Pflichten auferlegte. Er zeigte, dass er ihr gewachsen war. Seine Vorträge fanden Beifall und seine Forscherthätigkeit, von der die damals ausgeführten Untersuchungen über das Branderz aus Idria, das Erdwachs (Ozokerit), den untheilbaren Opalin-Allophan (später von Glocker Schrötterit genannt) u. s. w. Zeugniss geben, blieb nicht zurück. Auch fällt die Bearbeitung der 5. Anflage von B. Scholz's Anfangsgründe der Physik als Vorbereitung zum Studium der Chemie (1837) in jene Zeit.

Bis dahin hatte Schrötter die Grenzen seines Vaterlandes noch nie überschritten. Allein je mehr er zum Manne heranreifte, desto mehr und desto schwerer mochte er die Abnormität der damaligen österreichischen Verhältnisse empfinden. Wenn auch die Uebelstände sich mehr und unmittelbarer auf politischem und literarischem Gebiet offenbarten, als auf rein wissenschaftlichem, so gab es doch kein Feld geistiger Thätigkeit, das unberührt geblieben wäre. Oesterreich war damals von der übrigen Welt, mehr als je in früherer Zeit geschehen war, abgeschlossen. Die Wogen geistigen Lebens sollten an den schwarzgelben Grenzpfählen branden und zurückschäumen, ohne sie zu überfluthen. Darum unterlagen Bühne und Presse einer strengen Censur, darum wurde jede geistige Regung mit peinlicher Aengstlichkeit überwacht, wurden die Schulen vielfach der Geistlichkeit in die Hände gegeben, wurden die sogenannten harmlosen Zerstreuungen, richtiger gesagt, die gedankenlose Genusssucht begünstigt, weil sie geeignet schien, die Menschen politisch ungefährlich zu machen. Dass mit dem Niederhalten der geistigen Entwickelung, mit der Absperrung der durch hohe Zölle geschützten, nur auf das Inland angewiesenen Industrie nach und nach auch die materiellen Quellen versiegen müssten, die ja gerade den Lethetrunk zum Vergessen aller höheren Ziele der Menschheit spenden sollten, — das wurde wohl kaum in Erwägung gezogen. Es sind die Staatslenker jener Zeit, von denen Grillparzer, den man schwerlich für einen Revolutionär halten wird, singt:

„Die Freiheit hassen sie, doch nicht alleine,
Nicht mehr als all', was stammt vom ew'gen Geist
Und athmend lebt im hellen Sonnenscheine,
Was wärmt, erhebt, was denkt und unterweist.

Dort tönt kein Wort durch späherwache Lüfte,
Scheu kriecht das Denken in sich selbst zurück,"

— — — — — — — —

Den Druck solcher Verhältnisse nicht zu fühlen, war unmöglich und auch die Wissenschaft war schwer davon getroffen. Eine philosophische Facultät, die diesen Namen verdient, ja die nur Aehnlichkeit mit den jetzt bestehenden und in Deutschland von jeher existirenden philosophischen Facultäten zeigt, gab es an österreichischen Universitäten damals nicht. Die Universität bestand lediglich aus einer theologischen, einer juristischen und einer medicinischen Fachschule, ganz entsprechend der Aufgabe, die ihr das bekannt gewordene Dictum Kaiser Franz's gestellt: „Ich brauche keine Gelehrten, sondern Unterthanen."

Gewiss gab es auch in jener Zeit einzelne ausgezeichnete Gelehrte, aber wissenschaftliche Schulen von Belang gab es nicht. Es fehlte fast allenthalben an Lehrmitteln und nur zu oft betrachteten sich die Professoren als vorgesetzte Beamte, welche nach pflichtmässig gehaltener Vorlesung sich selbst ebenso wie ihre etwaigen Sammlungen und Instrumente sorgfältig vor der studirenden Jugend verwahrten. Zu diesen allgemeinen traurigen Verhältnissen, die ganz geeignet waren, in der Wissenschaft wie in der Industrie, in der Politik wie in der Literatur den gefährlichsten aller Zustände, die Stagnation, herbeizuführen, gesellte sich für das Studium der Chemie insbesondere noch das Unglück, dass die Lehrer, die sie vertraten, weder ausreichende Laboratorien besassen, noch im geistigen Besitz der Forschungsmethoden waren, die allein den Fortschritt der Wissenschaft ermöglichen. Es waren im besten Falle gelehrte Männer, die die Kenntniss einer grossen Summe von Thatsachen und Gesetzen in sich aufgenommen hatten und wieder ihren Schülern übermittelten. Aber nur der Geist weckt den Geist, wie den im Eisen schlummernden Magnetismus nur der Magnet weckt, oder der umkreisende Strom. Wenn nicht der Geist der Wissenschaft und Forschung aus dem Lehrer spricht, so ist er für den Schüler nur ein Buch und kann leicht durch ein neueres oder besseres ersetzt werden.

Daher ist es gewiss kein blos zufälliges Zusammentreffen, dass die österreichischen Chemiker jener Zeit, eben weil sie keine Forscher waren, auch als Lehrer keine Erfolge erzielten. Was wissen wir heute von B. Scholz, von Specz u. a., obgleich sie ohne Zweifel gelehrte und in mancher Beziehung verdienstvolle Männer gewesen sind. Von Jacquin war schon oben die Rede. Der gute, harmlose Pleischl, wie Liebig[1]) in seinem berühmten Aufsatz „über den

[1]) Annalen der Pharmacie 25, S. 339. Liebig's Kritik hat höchst segensreich gewirkt. Sie war streng, aber, soweit es sich um die Vertreter der Chemie in Oesterreich handelt, im Wesentlichen richtig. Unrichtig dagegen ist Alles, was dort von den österreichischen Zuständen im Allgemeinen gesagt und gerühmt wird,

Zustand der Chemie in Oesterreich" ihn nennt (1821—1838 Professor an der Universität in Prag, 1838—1848 an der in Wien), spielte mit Experimenten, las unter dem Jubel einer Hörerschaft, die von ernster Wissenschaft kaum eine Ahnung hatte, in der Vorlesung Gedichte vor, — während Meissner am Polytechnikum, gegen den Liebig's Aufsatz hauptsächlich gerichtet war,' seine unzweifelhafte geistige Begabung daran wendete, um Ansichten, welche mit den Principien einer gesunden Naturforschung, die nur Bewiesenes für wahr hält, im Widerspruch stehen, unter seinen Schülern zu verbreiten. Sie lernten dort, dass ein von Meissner erfundenes Aräotikon (Wärme erregendes Fluidum) mit einem von Meissner erfundenen Sauerstoff in Verbindung tritt, um, je nach dem Verhältniss, in dem die Verbindung erfolgt, bald Lichtstrahlen, bald Elektricität, bald gewöhnlichen Sauerstoff hervorzubringen! Erwähne ich noch, dass v. Holger, Professor an der Theresianischen Ritteracademie, den Liebig l. c. (wohl mit Unrecht) für den relativ bedeutendsten Chemiker Oesterreichs hielt, eine Pathologie der Mineralien als neue Wissenschaft zu begründen suchte, — so dürfte das Mitgetheilte genügen, um dem Leser ein ungefähres Bild der Zustände jener Zeit zu geben und zugleich die kleine Abschweifung zu rechtfertigen, die der Verfasser dieser Lebensskizze sich erlaubt hat. Nur wer die Zeit kennt, kann die Männer richtig würdigen, die ihr entsprossen sind.

Man wird nun verstehen, dass Schrötter, obgleich er das Glück gehabt hat in seinen naturwissenschaftlichen Studien durch einige ausgezeichnete Männer gefördert worden zu sein, doch gerade in Chemie kaum etwas anderes als Autodidact sein konnte und dass ihm etwas davon auch noch in späteren Jahren immer blieb. Man wird nun auch begreifen, welch' wichtiges Ereigniss in seinem Leben es war, als es ihm 1838 möglich wurde eine halbjährige Reise nach Deutschland und Frankreich anzutreten. Endlich lernte er die Mehrer der chemischen Wissenschaft kennen, deren Arbeiten er bis dahin nur aus der Ferne bewundert, er sah ihre Laboratorien und Instrumente, ja er scheint in Giessen sich hinreichend lange aufgehalten zu haben,

sei es, dass Liebig in dieser Beziehung falsch berichtet war, sei es, dass er eine grössere Wirkung zu erzielen hoffte, wenn er seinen Angriff auf einen einzigen Punkt beschränkte und Alles vermied, was das herrschende System verletzen konnte. So gewiss es ist, dass dieser Umstand wesentlich zur Wirkung beigetragen hat, ja vielleicht die *conditio sine qua non* des Erfolges gewesen ist, so erfordert es doch die Billigkeit, heute anzuerkennen, dass die Entwickelung nicht nur eines Forschers, sondern auch eines wissenschaftlichen Charakters damals in Oesterreich sehr erschwert war. Um so mehr Lob verdienen die Männer, die unter solchen Verhältnissen Bedeutendes in der Wissenschaft geleistet haben, um so weniger Tadel aber auch diejenigen, die kleiner als ihre Aufgabe geblieben, oder auf Irrwege gerathen sind. Was insbesondere Pleischl betrifft, so hat er sich um die Topographie Prag's (in medicinischer Hinsicht) und um die böhmischen Bäder Verdienste erworben.

übernahm 2 Jahre später die bis dahin von Meissner bekleidete Lehrkanzel der allgemeinen Chemie an demselben Institut.

War dies Ereigniss für Schrötter von grosser Bedeutung, dem dadurch ein sehr erweiterter Wirkungskreis eröffnet und reichere Mittel geboten wurden, so war es nicht minder wichtig für die Entwickelung der Wissenschaft in Wien und ganz besonders für die der Chemie.

Die obigen Erörterungen werden es als nicht übertriebenes Lob erscheinen lassen, wenn ich Schrötter als den ersten wahren Chemiker in Wien, als den Vorboten einer neuen besseren Aera bezeichne. Und zum Anbruch dieser neuen Aera hat Schrötter, der bald mit allen hervorragenden Gelehrten Wiens in nahe Verbindung trat, und sich den vorwärts treibenden Kräften anschloss, redlich beigetragen.

Neben Haidinger und Ettingshausen finden wir ihn als einen der Gründer des „Vereins der Freunde der Naturwissenschaften," der damals einen Mittelpunkt für junge Gelehrte, die auf dem Felde der Naturwissenschaften thätig waren, abgab.

Zur Gründung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, die nach mehrjährigen Besprechungen und Verhandlungen endlich 1847 erfolgte, hat Schrötter nach Kräften beigetragen, und sein Name steht unter den 40 von Kaiser Ferdinand bei der Gründung ernannten Mitgliedern. Es ist bekannt, dass Schrötter nicht nur eines der eifrigsten Mitglieder, sondern von 1850 bis an sein Lebensende Generalsecretair der Akademie gewesen ist.

Die zahlreichen Berichte, die er in dieser Eigenschaft verfasst hat und namentlich die Nekrologe, deren hier die von Prechtl, Baumgartner, Reichenbach, Purkyne, Redtenbacher, Liebig besonders erwähnt seien, liefern ein dauerndes Zeugniss seiner amtlichen Thätigkeit und einen werthvollen Beitrag zur Culturgeschichte der Zeit.

Wie sehr übrigens in dem geistigen Drängen und Treiben der Hauptstadt Schrötter's Persönlichkeit zur Geltung kam, mag unter Anderem auch daraus entnommen werden, dass er zur Ertheilung des chemischen Unterrichts bei Ihrer k. Hoheit der Erzherzogin Marie und Sr. k. Hoheit dem Erzherzog Franz Josef, dem jetzt regierenden Kaiser, berufen wurde. Doch wenden wir uns zu Schrötter's wissenschaftlicher Thätigkeit zurück.

Im Jahre 1845 veröffentlichte er einige Versuche über den Einfluss niedriger Temperaturen auf chemische Actionen, aus denen sich unter Anderem ergiebt, dass Kalium in flüssigem Stickoxydul unverändert bleibt.

In dieselbe Zeit fällt der Beginn der Untersuchung oder eigentlich der Reihe von Untersuchungen, die Schrötter's Namen über die Kreise der Fachmänner hinaus berühmt gemacht und ihm einen bleibenden Platz in der Geschichte der Wissenschaft errungen haben,

Es war eine längst bekannte Thatsache, dass Phosphor unter dem Einfluss des Lichtes roth wird, und das Auftreten derselben oder einer ähnlichen rothen Substanz war bei allerlei chemischen Actionen, denen Phosphor unterworfen wird, so namentlich bei der Verbrennung des Phosphors beobachtet worden. Allein über die Natur dieser rothen Substanz, deren Identität in den verschiedenen Fällen ihrer Bildung keineswegs mit Sicherheit festgestellt war, herrschten verschiedene Ansichten. In der 3. Auflage seines Handbuches (1827) bezeichnet Gmelin sie als Verbindung des Phosphors mit Licht, eine Ansicht, die unserer heutigen verhältnissmässig nahe kommt. Mit Bestimmtheit spricht sich Berzelius in seinem am 31. März 1843 der schwedischen Akademie überreichten Jahresbericht dahin aus, der rothe Phosphor, der durch Einwirkung von Sonnenlicht entsteht, sei eine allotropische Modification des Phosphors, und könne auch durch Erhitzen wieder in gewöhnlichen Phosphor verwandelt werden. Dieselbe Behauptung stellte E. Kopp 1844 bezüglich des rothen Rückstandes auf, den er bei der Darstellung des Jodäthyls erhielt, indem er ihn für Phosphor in seiner rothen Modification erklärte. Allein es waren dies nicht viel mehr als Meinungen, die zwar aus Beobachtungen abgeleitet waren, aber doch noch keine zwingende Kraft hatten und die zahlreichen Widersprüche weder zu entkräften noch aufzuklären vermochten.

Ja trotz Berzelius' Autorität war die entgegengesetzte Meinung, die sich besonders auf Versuche von Pelouze und von Leverrier stützte, sogar die herrschende, wie man sich durch einen Blick in die Literatur jener Zeit leicht überzeugen kann[1]). Man erklärte demnach die rothe Substanz für ein Oxyd des Phosphors, dessen Bildung neben wasserfreier Phosphorsäure bei der Verbrennung oder auch bei langsamer Oxydation leicht zu begreifen war und führte anderseits ihre Entstehung durch Einwirkung des Sonnenlichts auf Phosphor im luftleeren Raum oder in sauerstofffreien Atmosphären auf die schwer zu vermeidende Gegenwart von Feuchtigkeit zurück, die allmälig ihren Sauerstoff abgiebt. Auch ist es bekanntlich keine leichte Aufgabe in derartigen Versuchen jede Spur von atmosphärischer Luft auszuschliessen.

Nur eine mit grösster Sorgfalt und wissenschaftlicher Strenge durchgeführte Untersuchung konnte die Frage zur Entscheidung bringen. Schrötter gebührt das Verdienst Dies gethan und zugleich unsere Kenntniss vom rothen wie auch vom gewöhnlichen Phosphor wesentlich bereichert zu haben. Nichts ist einfacher und zugleich überzeugender als die von Schrötter in seiner im 1. Bande der Denkschriften der k. Akad. d. Wiss. veröffentlichten Abhandlung (in der

[1]) S. z. B. Gmelins Handb. d. Chemie, 4. Auflage 1843.

Sitzung vom 9. Dec. 1847 angezeigt) beschriebenen Versuche. Er leitet trockene Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff bis zur vollständigen Verdrängung der Luft über Phosphor, der sich in einer Kugelröhre befindet und durch Erwärmen über 100° im Gasstrom getrocknet wird. Wird dann die Kugelröhre auf beiden Seiten zugeschmolzen und dem Lichte ausgesetzt, so färbt sich der Phosphor roth, obgleich freier Sauerstoff sowie Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen sind. Ganz dasselbe Resultat wird erzielt, wenn man statt Licht Wärme d. h. eine Temperatur von 215—250° einwirken lässt. Ja in derselben Kugelröhre, wenn sie einerseits abgeschmolzen, anderseits durch Quecksilber abgesperrt ist, kann man successive gewöhnlichen farblosen Phosphor in rothen und dann wieder durch stärkeres Erhitzen den rothen ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes oder Entwicklung eines Gases in gewöhnlichen Phosphor verwandeln. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene rothe Phosphor enthält noch gewöhnlichen beigemengt, der durch Lösen in Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann. Schrötter giebt nun eine ziemlich vollständige Beschreibung der physikalischen wie chemischen Eigenschaften der rothen Modification des Phosphors, die er, da die Farbe nicht immer dieselbe ist, ja bei derselben Partie mit der Temperatur sich ändert, als amorphen Phosphor bezeichnet.

Auch die Anwendbarkeit zur Zündhölzchen-Fabrikation und die Vortheile, die dabei der amorphe vor dem gewöhnlichen Phosphor bietet, sind schon in dieser ersten Abhandlung hervorgehoben.

Schrötter sprach sich später dahin aus, dass das oben erwähnte sog. Phosphoroxyd gar nicht existire, sondern nichts anderes als amorpher Phosphor sei[1]). An diese Arbeit schliessen sich in rascher Folge Beobachtungen über die Zersetzung des Wassers durch Phosphor bei 250—260°, — über die direkte Verbindung des Phosphors mit Metallen, wobei eine erhebliche Anzahl solcher Verbindnngen entdeckt und analysirt wurde, — dann eine mit Hilfe der Verbrennung von amorphem Phosphor ausgeführte Atomgewichtsbestimmung, die zur seither allgemein angenommenen Zahl P = 31 führte, — endlich eine durch die Sorgfalt der Ausführung bemerkenswerthe Untersuchung über die Ursache des Leuchtens gewisser Körper und namentlich des Phosphors. Berzelius vertheidigte bekanntlich die Ansicht, dass das Leuchten des Phosphors im Dunkeln der Verdunstung desselben zuzuschreiben sei. Fischer suchte dagegen zu zeigen, dass die Thatsachen, aus denen Berzelius den obigen Schluss abgeleitet hatte,

[1]) Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der früher als Phosphoroxyd beschriebene Körper in den meisten Fällen amorpher Phosphor war; doch scheint nach den neueren Versuchen von A. Gautier eine Verbindnng P_4HO zu existiren, deren Zusammensetzung von der des alten Phosphoroxydes nur wenig abweicht.
A. L.

unrichtig seien, und dass das Leuchten des Phosphors in allen Fällen auf Oxydation beruhe. Die Frage konnte damit entschieden scheinen, wenn nicht Marchand mit neuen Versuchen aufgetreten wäre, welche beweisen sollten, dass das Leuchten des Phosphors sowohl durch Oxydation wie auch durch Verdunstung hervorgerufen werden könne. Nach Marchand leuchtet der Phosphor ohne Unterbrechung fort, wenn sauerstofffreie Gase über ihn wegströmen. Schrötter zeigte nun, dass Phosphor in der Toricellischen Leere nicht leuchtet, ja selbst dann nicht, wenn durch plötzliche Vergrösserung des Raumes, in dem er sich befindet, und durch Kochen eine besonders lebhafte Verdunstung eingeleitet wird. Ebensowenig leuchtet er in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff, wie auch die Verdunstung durch Erhitzen oder Anwendung eines über den Phosphor streichenden Gasstromes beschleunigt werden mag. Die Ursache des entgegengesetzten Resultates, zu dem Marchand gelangt war, liegt nach Schrötter nur an der Schwierigkeit, in einem Apparat, der mittelst Korken und Kautschukröhren hergestellt ist, die Verunreinigung mit atmosphärischer Luft vollkommen auszuschliessen. Das Leuchten des Phosphors ist daher ausschliesslich durch die Oxydation bedingt, und dieselbe Ursache giebt nach Schrötter auch bei anderen Körpern, so namentlich beim Schwefel, Selen und Arsen, zur Erscheinung des Leuchtens bei einer bestimmten Temperatur (die unter der Verbrennungstemperatur liegt) Veranlassung.

Es ist wohl kaum nöthig hier noch hervorzuheben, dass Schrötter's Arbeiten über Phosphor neben ihrem bedeutenden theoretischen Interesse auch eine eminente praktische Wichtigkeit besitzen.

Schon auf der Pariser Weltausstellung von 1855 war amorpher Phosphor ausgestellt, der nach Schrötter's Verfahren fabrikmässig von A. Albright in Birmingham und Coignet père et fils in Lyon dargestellt worden war. Und wie gross die Hoffnungen waren, die der auf dem Weltmarkt zum ersten Male auftretende Körper erregte, lässt sich daraus ermessen, dass Schrötter, obgleich er nicht als Aussteller aufgetreten war, nicht nur durch die Medaille 1. Classe und das Kreuz der Ehrenlegion, sondern im folgenden Jahre durch Ertheilung des Montyon-Preises ausgezeichnet wurde, den die französische Akademie wichtigen wissenschaftlichen Arbeiten verleiht, welche sanitäre Verbesserungen herbeiführen. Wir wissen heute, dass diese Hoffnungen sich in erheblichem Maasse erfüllt haben; denn wenn auch der gewöhnliche Phosphor noch nicht aus seinen Anwendungen verdrängt worden ist, so finden wir sein Gebiet doch wesentlich eingeschränkt. Es ist bekannt, welchen ausserordentlichen Aufschwung in den letzten Jahren die Fabrikation der sogenannten Sicherheitszünder (mit amorphem Phosphor auf der Reibfläche und oxydirenden Agentien im Zündhölzchenkopfe) namentlich in Schweden genommen

hat, und auch die Aufgabe Zündhölzchen herzustellen, die, statt des gewöhnlichen, amorphen Phosphor in ihrer Brandmasse enthalten, und auf jeder Reibfläche sich entzünden, erscheint nach den Wahrnehmungen, zu denen die Wiener Weltausstellung von 1873 Anlass gegeben hat, als gelöst.

Die Zuerkennung des Montyon-Preises gab einer Anzahl von Verehrern und Schülern Schrötter's den willkommenen Anlass, ihn durch den Bildhauer Hans Gasser verewigen zu lassen, und die wohlgelungene Marmorbüste, die als Denkmal eines Geschiedenen heute doppelt werthvoll ist, ihm zum Geschenk zu machen.

Schrötter's lebhaftes und leicht erregbares Naturell, das ihn bald für diesen, bald für jenen Gegenstand der Untersuchung besonders warmes Interesse empfinden liess, dazu die immer zunehmenden Beschäftigungen, welche seine amtlichen Stellungen ihm auferlegten, liessen ihn zu einer zweiten ähnlich umfassenden Untersuchung wie die über Phosphor leider nicht mehr die nöthige Ruhe finden. Doch legt eine beträchtliche Zahl kleinerer Arbeiten, die in dem beigefügten Verzeichniss seiner Schriften aufgeführt sind, von seiner nicht ermüdenden Thätigkeit Zeugniss ab. Hier seien nur einige derselben erwähnt, die ein allgemeineres Interesse bieten.

1853 zeigte er, wie sich durch Verdunstung des Eises im luftleeren Raum, wenn sie durch die Gegenwart eines wasserabsorbirenden Agens, wie Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd unterstützt wird, ohne Schwierigkeit eine Temperatur von — 35°, ja selbst von — 42° herstellen lässt, die sich durch längere Zeit erhält.

1858 wies Schrötter nach, dass mittelst Wasserstoff reducirtes Kupfer, in Folge eines Wasserstoffgehaltes, bei organischen Stickstoffbestimmungen leicht Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren könne, während wasserstofffreies Kupfer dies nicht zu thun vermag. Durch diese Beobachtungen und die Perrot's über den Unterschied der Wirkung zwischen reinem Kupfer einerseits und eisen- oder messinghaltigem Kupfer anderseits, von denen nur das letztere Kohlensäure zu reduciren vermag, erhielten die damals durch Versuche von Limpricht erweckten Besorgnisse der Chemiker über wesentliche Fehler bei der üblichen Stickstoffbestimmung ihre befriedigende Erklärung und Erledigung.

1860 machte er die Beobachtung, dass Ozon im Mineralreich, nämlich im Flussspath von Wölsendorf, vorkomme.

Die wichtige Entdeckung der Spectralanalyse und deren Anwendungen erregten sein Interesse in so hohem Grade, dass er eine ganze Reihe von Untersuchungen anstellte, um den Spuren der neuen Metalle nachzugehen. So fand er denn Rubidium und Cäsium in den Mutterlaugen der Ausseer Salzsohle, sowie im Lithionglimmer von Zinnwald, in dem er später auch Thallium entdeckte, und gab 1864

ein zweckmässiges Verfahren an, um Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus den Lithionglimmern zu gewinnen.

1865 beschäftigte er sich mit der Gewinnung des Indiums aus Zinkblende nnd beschreibt dessen Spectrallinien. Später arbeitete er über die Gewinnung des Tellurs, von dem er beträchtliche Mengen auf der Wiener Weltausstellung 1873 ausstellte, über die Chemie des Goldes u. s. w.

Die vorstehenden summarischen Mittheilungen geben eine Uebersicht über Schrötter's chemische Arbeiten, doch reichen sie noch keineswegs aus, um ein Bild seiner vollen Thätigkeit zu geben. Bald nach seiner Uebersiedlung von Graz nach Wien gab er ein ziemlich ausführliches Lehrbuch der unorganischen Chemie heraus, das hauptsächlich zum Gebrauche seiner Schüler bestimmt war und auf der Höhe der Wissenschaft jener Zeit stand. Zahlreich sind die Commissionsberichte, Gutachten, populäre Vorlesungen, die seine Zeit und Kraft in Anspruch nahmen. Im Jahre 1843 war er Geschäftsführer der Naturforscherversammlung in Graz, 1856 Geschäftsführer derselben in Wien und überall, wo er in Vereinen oder Versammlungen erschien, brachte er auch pulsirendes Leben und vielfache Anregung mit. Wer, der ihn so kennen gelernt hat, erinnert sich nicht des kleinen Mannes mit kräftigem Körperbau und mit den lebhaft blickenden, geistreichen Augen, der die Meinungen Anderer verstand, wenn sie auch nur halb ausgesprochen waren, und mit Gedankenschnelle sich ein eigenes Urtheil gebildet und den passendsten Ausdruck dafür gefunden hatte?

Sein Vortrag war nicht glänzend, aber immer lebendig, immer lehrreich nnd vor Allem — nie langweilig, ein Vorzug, der von Lehrern vielleicht nicht immer genug gewürdigt wird. Nie überkam den Hörer die störende Empfindung, dass er ja das Alles auch bequemer zu Hause lesen könne, denn was Schrötter sprach, war durchaus selbst gedacht, und wie der Gedanke im Augenblick des Sprechens durch seine Seele zog, so zog er auch in die Seelen der Hörer ein. Selbst in chemischen Dingen zum grossen Theil Autodidact war Schrötter gar nicht der Gefahr ausgesetzt, fertige Kenntnisse, die er einst vom Meister übernommen, wieder ebenso dem Schüler zu überliefern, den eine solche Gabe aus zweiter Hand meist wenig befriedigt. Er war, wie natürlich, nicht in allen Partieen der Wissenschaft gleich zu Hause, aber was er einmal zum Gegenstand seiner Ueberlegung gemacht hatte, das verstand er auch gründlich und war nicht der Mann auf halbem Wege stehen zu bleiben, oder in Selbsttäuschung befangen, unbestimmte Vorstellungen mit wirklichem Verständniss zu verwechseln. Ueberhaupt war er ein klarer und scharfer Kopf, der auch wieder von Anderen klare, bestimmte Vorstellungen und präcises Wissen verlangte. Ich erinnere mich, wie eines Tages

ein Student, der im Laboratorium einen chemischen Unsinn verbrochen hatte, sich ihm gegenüber zu entschuldigen suchte und verlegen stammelte, er habe geglaubt .... „Wenn Sie glauben wollen", unterbrach ihn Schrötter, „so lassen Sie sich in den Severinusverein einschreiben, hier im Laboratorium muss man nicht glauben, sondern wissen."

Entgegen dem jetzt herrschenden Usus hatte er nicht die Gewohnheit Ideen oder Entwürfe für Arbeiten seinen Schülern zur Ausführung zu überlassen, sei es, weil ihm selbst in seiner Jugend nie dergleichen begegnet war, sei es, weil er der Meinung sein mochte, dass nur derjenige für die Wissenschaft berufen ist, der den Drang dazu lebendig in sich fühlt, und dem die Gedanken von selbst fliessen. Trotzdem ist die Zahl der aus seinem Laboratorium hervorgegangenen Schüler, die heute in der Wissenschaft oder Industrie hervorragende Stellungen einnehmen, keine geringe. Es genügt Bauer, Ditscheiner, Kosch, Lielegg, Matscheko, Oser, Pohl, Sommaruga, Weselsky zu nennen, denen der Verfasser und viele Andere sich noch anschliessen. Wiederholt wurden ihm aus Serbien, und besonders aus Egypten Schüler zugesandt, und Männer, die längst eine hervorragende Stellung errungen hatten, wie die Generale Kuhn, Ebner, Uchatius und Andere sassen unter den jungen Studenten, die den Vorträgen des Meisters lauschten. Uebrigens reichte Schrötter's anregende Thätigkeit über sein Hauptfach hinaus. Von Hause aus fast ebenso sehr Physiker und Mineralog wie Chemiker hatte er eine besondere Vorliebe zur Krystallographie gefasst, indem er von der Meinung ausging, dass die allseitige Erforschung der Krystalle die Grundlagen einer künftigen Molekulartheorie schaffen würde. Hauptsächlich auf seine Initiative hin erfolgten wiederholte Preisausschreibungen seitens der Akademie der Wissenschaften für krystallographische Untersuchungen, und wieder ihm, der junge Leute für diese Aufgaben zu interessiren und heranzuziehen verstand, ihnen Instrumente und Beobachtungsmaterial verschaffte, ist es in vorragender Weise zu danken, wenn ein glänzender Erfolg erzielt wurde, und wenn Wien in den fünfziger Jahren ein Centrum krystallographischer Forschung geworden ist. In wahrhaft väterlicher Weise nahm er sich des talentvollen jungen Physikers Grailich an, der leider der Wissenschaft zu früh entrissen wurde, um all die grossen Hoffnungen, die Schrötter und Alle, die ihn kannten, auf ihn gesetzt hatten, zu erfüllen, der aber in seinen auf Erforschung der Krystalle gerichteten Untersuchungen doch genug geleistet hat, um zu zeigen, dass Schrötter sich in ihm nicht getäuscht hatte. Ebenso finden wir die Anregung Schrötter's wieder in den einschlägigen werthvollen Arbeiten von Schabus, v. Lang, Ditscheiner, Schrauf, Handl, Weiss, Murrmann, Rotter u. A.

Noch bleibt eine Seite von Schrötter's umfassender Wirksamkeit zu erwähnen übrig, nämlich seine Thatigkeit auf den Weltausstellungen, denen er das lebbafteste Interesse entgegen brachte. Bei den Londoner Ausstellungen von 1851 und 1862, bei der Pariser Ausstellung 1867, endlich bei der Wiener 1873 fungirte er sowohl als Mitglied des Comités wie als Juror[1]), und war bei den drei letztgenannten Ausstellungen ausserdem auch als Berichterstatter thätig. Seine bedeutenden technischen Kenntnisse, sein Talent Errungenschaften der Wissenschaft für die Praxis nutzbar zu machen, überhaupt im Gedanken immer die Verbindung zwischen Wissenschaft und Praxis herzustellen, mussten ihn zu obiger Thätigkeit ganz besonders geeignet machen, und wie eifrig er dabei stets bedacht war, die ihm anvertrauten Interessen österreichischer Aussteller innerhalb der durch die Gerechtigkeit gezogenen Grenzen zu vertreten, geht wohl am besten daraus hervor, dass ihm eine Anzahl derselben nach der Ausstellung von 1867 einen prächtigen silbernen Pokal als Zeichen ihrer Anerkennung und Verehrung überreichten.

Die Ausstellungen und die dadurch bedingten Reisen boten ihm übrigens trotz der Arbeit, die für ihn damit verbunden war, eine sehr angenehme Erholung und namentlich auch die erwünschte Gelegenheit mit hervorragenden Gelehrten und Industriellen des Auslandes in Verbindung zu treten. Auf diese Beziehungen hat Schrötter, dem ja seine früher erwähnte erste Reise von 1838 einen mächtigen Eindruck hinterlassen hatte, stets grossen Werth gelegt, und da er ausserdem einen empfänglichen Sinn für die Schönheiten der Natur wie der Kunst in sich trug, so liess er nicht leicht eine Gelegenheit vorübergehen, sich die Genüsse zu verschaffen, die Reisen ihm bieten konnten. So bereiste er schon 1845 ganz Italien, wo er die Freude hatte mit v. Buch, Thiersch und Förster zusammenzutreffen, und unternahm 1849 mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften, der er darüber einen Bericht abstattete, eine Reise nach England und Frankreich.

Bei dem stillen, abenteuerlosen Leben des Gelehrten ist mit dem Bericht über seine Leistungen meist auch die Summe dessen erschöpft, was seinem Leben für Mit- und Nachwelt Bedeutung leiht. Nur wenig bleibt daher noch nachzutragen, um die hier entworfene Skizze zu vollenden. Schrötter war zwei Mal verheirathet und Haupt einer zahlreichen Familie. Auch im engen häuslichen Kreise trat der Grundzug seiner Natur, der Trieb zur Thätigkeit, der ihn keine Stunde ungenutzt verstreichen liess, in characteristischer Weise hervor. Jahr aus, Jahr ein liess er sich während der drei täglichen Mahlzeiten die

[1]) Bei der Ausstellung von 1851 war Schrötter zwar zum Juror ernannt, war aber durch Zufälle verhindert seine Functionen auszuüben.

Zeitung oder sonst eine leichtere Lectüre vorlesen und überraschte oft durch das Viele, was er wusste, während er doch keine Minute der Arbeit entzog. Nur seine nächste Umgebung weiss von der Geduld und Selbstbeherrschung zu erzählen, womit er in den letzten Lebensjahren seine oft schweren körperlichen Leiden ertrug; sie weiss auch, mit welch' edler und treuer Hingebung seine noch lebende Gattin, eine Tochter v. Ettingshausen's, ihn pflegte und ihm ungetrübtes, häusliches Glück zu bereiten verstand.

Bis zum Jahre 1868 verblieb Schrötter in seiner Stellung als Professor der allgemeinen Chemie am Wiener Polytechnicum. Um diese Zeit wurde er zum Hofrath und Hauptmünzdirector ernannt und übergab 1869, indem er seine neue Stellung antrat, ein mit reichen Sammlungen ausgestattetes Laboratorium seinem trefflichen Nachfolger Hlasiwetz, dessen kürzlich erfolgter, plötzlicher Tod uns so unerwartet und tief schmerzlich betroffen hat. Professoren und Studenten wetteiferten damals in Ovationen, die sie dem scheidenden, gefeierten Lehrer darbrachten. An der Münze richtete Schrötter alsbald ein neues Laboratorium ein, in dem er sich theils mit wissenschaftlichen, theils mit amtlichen Arbeiten beschäftigte. Auch führte er mancherlei Verbesserungen und Reformen im Münzbetriebe ein. Sein Alter und ein mit den Jahren zunehmendes, körperliches Leiden, das an dem früher so kräftigen Manne zehrte, machten indess 1874 seine Versetzung in den Ruhestand nothwendig. Sie erfolgte zugleich mit der Verleihung des Comthurkreuzes des Franz Joseph's Ordens als Zeichen der Anerkennung für langjährige, treue Dienstleistung. Schon früher 1856 war Schrötter durch das Ritterkreuz desselben Ordens und 1857 durch Verleihung der eisernen Krone ausgezeichnet worden, welche dem Decorirten den erblichen Ritterstand bringt. Er hatte bei dieser Gelegenheit das Prädicat von Kristelli gewählt, um diesen Namen, der dem Geschlechte seiner Mutter angehörte, nicht aussterben zu lassen.

Aber obgleich schwer leidend, konnte der 72jährige Mann den Gedanken nicht ertragen, die wissenschaftliche Forschung nun für immer aufzugeben und in beschaulicher Unthätigkeit sein Leben zu beschliessen.

Mit erheblichen Kosten richtete er sich in der kleinen Wohnung, die er bezog, ein Privatlaboratorium ein. Die kleine Räumlichkeit war kalt; den einzigen Platz, an dem ein Ofen angebracht werden konnte, nahm der chemische Herd in Anspruch. Im Winter dort zu arbeiten, war unmöglich. Mit Sehnsucht wartete er auf die wärmere Jahreszeit, — die er nicht mehr erleben sollte. Eine Lungenentzündung von kurzer Dauer raffte den schon seit 10 Jahren kränkelnden Mann hinweg. Er verschied am 15. April 1875.

Sein Name wird wie mit der Geschichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, so auch für alle Zeiten mit der Entwickelung der Naturwissenschaften in Oesterreich eng verflochten bleiben.

Ad. Lieben.

Verzeichniss von A. Schrötter's Schriften.

Physik. und geognost. Bemerkungen bei einer Besteigung des Grossglockner. Baumgartner u. v. Ettingshausen's Zeitschr. f. Phys. u. Mathem. (1830). B. 7, p. 268.
Analyse des paratomen Kalk-Haloides. Daselbst B. 8, p. 1.
Chemische Untersuchung des prismatoidischen Kupferglanzes. Daselbst B. 8, p. 285.
Ueber die chemische Zusammensetzung der Steinkohlen des Kainachthales. Steierm. Zeitschr. Neue Folge. 1. Jahrg., p. 67.
Ueber das Branderz aus Idria. Baumgartner's Zeitschr. f. Physik und verwandte Wiss. B. 4, p. 17 (1837).
Ueber das Erdwachs (Ozokerit). Daselbst p. 173.
Ueber den untheilbaren Opalin-Allophan, eine neue Mineralspecies. Daselbst p. 145.
Physische und chemische Beschaffenheit einiger Mineralquellen des Gleichenberger Thales. In dem Werke: Die Heilquellen des Thales Gleichenberg in Steiermark von D. L. Langer. Graz 1836.
Scholz, Aufangsgründe der Physik als Vorbereitung zum Studium der Chemie. 5. von Schrötter umgearbeitete und vermehrte Auflage. Wien 1837.
Analyse der Veratrumsäure. Ann. d. Pharm. B. 29, p. 190.
Ueber das Vorkommen des Vanadins in einer Hohofenschlacke. Poggd. Annal. B. 46, p. 311.
Ueber das Verhalten der Metalle und einiger ihrer Verbindungen zu Ammoniak bei höherer Temperatur. B. 37, p. 129. Ann. d. Chem. u. Pharm.
Darstellung der chemischen u. physik. Verhältnisse des Tempelbrunnens zu Rohitsch. Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 39, p. 217.
Verfahren den Kohlensäuregehalt der Mineralwässer an der Quelle selbst zu bestimmen. Daselbst B. 39, p. 228.
Bereitung von Schwefelkohlenstoff. Daselbst B. 39, 297.
Ueber das flüchtige Oel, welches dem mittelst Roheisen entwickelten Wasserstoff den Geruch ertheilt. Daselbst B. 39, p. 302.
Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze. Daselbst B. 40, p. 262 und Poggd. Ann. B. 53, p. 513.
Ueber mehrere in den Braunkohlen- und Torf-Lagern vorkommende Harze. (Hartit und Hartin.) Poggd. Ann. B. 59, p. 38.
Ueber die Bereitung der Chromsäure. Ann. d. Chem. und Pharm. B. 48, p. 225 und Poggd. Ann. B. 60, p. 616.
Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très basse température. Compt. rend. B. 20.
Die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande. 2 B. Wien 1847—1849.
Ueber einen neuen allotropischen Zustand des Phosphors. Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. (1850). B. 1, p. 1.
Ein weiterer Beitrag zur Kenntniss der Natur des amorphen Phosphors. Daselbst B. 2, p. 127.
Aequivalentbestimmung des Phosphors. Daselbst B. 4, p. 119. (Auszug). Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. B. 6, p. 58.
Ueber einen neuen Zustand des Phosphors. (Auszug.) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. B. 1, p. 25.
Ueber eine neue Einrichtung des Barometers. Daselbst p. 108.
Ueber die Fähigkeit mehrerer Stoffe den amorphen Zustand anzunehmen. Daselbst p. 135.
Ueber die Zusammensetzung einiger sehr alter Mörtel. Daselbst p. 170.
Analyse des Mineralwassers zu Mödling. Daselbst p. 527.

Theoretische Betrachtungen über die Amidverbindungen des Quecksilbers. Daselbst B. 2, p. 4.
Ueber die auf directem Wege darstellbaren Verbindungen des Phosphors mit den Metallen. Daselbst B. 2, p. 301.
Ueber eine Betrachtungsweise der Doppelverbindungen des Cyans. Daselbst B. 2, p. 316.
Commissionsbericht über die einzuleitende Untersuchung der Braun- und Steinkohlen Oesterreichs. Daselbst B. 3, p. 199.
Bericht über die Beschaffenheit und den technischen Werth der im Kaiserthum Oesterreich vorkommenden Braun- und Steinkohlen. B. 3, p. 240.
Ueber die chemische Beschaffenheit einer unter einem Torflager bei Aussee gefundenen gelatinösen Substanz. (Dopplerit.) B. 3, p. 285.
Ueber die Aequivalentbestimmung des Phosphors, Selens und Arsens (vorläufige Notiz). B. 5, p. 441.
Ueber das Verhältniss der chemischen Anziehung zur Wärme (vorläufige Anzeige). B. 5, p. 479.
Bericht an die k. Akad. d. Wiss. über eine mit deren Unterstützung nach England und Frankreich unternommene Reise. B. 5, Anhang 1.
Notiz über das Aequivalent des Selens. B. 6, p. 214.
Schrötter und Pohl: Ueber die Beschaffenheit zweier im Handel vorkommender Seesalze. B. 6, p. 224.
Bemerkungen zu Jacquelain's Aequivalentbestimmung des Phosphors. B. 8, p. 241.
Vorläufige Mittheilung über das Phosphoroxyd. B. 8, p. 246.
Ueber die Ursache des Leuchtens gewisser Körper beim Erwärmen. B. 9, p. 414.
Ueber das Gefrieren des Wassers im luftverdünnten Raum und die dabei durch das Verdunsten des Eises erzeugte Kälte. B. 10, p. 527.
Ueber ein neues Vorkommen von Zirconiumoxyd. B. 14, p. 352.
Ueber die Ursache des Tones bei der chemischen Harmonika. B. 24, p. 18.
Ist die krystallinische Textur des Eisens von Einfluss auf sein Vermögen magnetisch zu werden? B. 23, p. 472.
Bericht über die Preisfrage: Ueber die Bestimmung der Krystaligehalten und der optischen Verhältnisse von in chemischen Laboratorien erzeugten Produkten. B. 24, p. 576.
Zurückweisung der von Napoli erhobenen Ansprüche auf eine Theilnahme an der Entdeckung der Eigenschaften des rothen Phosphors. B. 27, p. 526.
Bericht über den gegenwärtigen Standpunkt der Erzeugung und Verarbeitung des Aluminiums in Frankreich. B. 28, p. 171.
Notiz über die Ursache der Bildung von Kohlenoxydgas bei der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs. B. 34, p. 27.
Revision der vorhandenen Beobachtungen an krystallisirten Körpern. B. 39, p. 358.
Ueber das Vorkommen des Ozons im Mineralreich. B. 41, p. 725.
Ueber die chemische Beschaffenheit einiger Produkte aus der Saline von Hallstadt. B. 41, p. 825.
Vorläufige Nachricht von zwei Vorkommen des Cäsiums und Rubidiums. B. 44, (2) p. 218.
Ueber das Vorkommen des Thalliums im Lepidolith aus Mähren und im Glimmer aus Zinnwald. B. 48 (2), p. 784.
Ueber ein vereinfachtes Verfahren das Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus den Lithionglimmern zu gewinnen. B. 50 (2), p. 268.
Ein Beitrag zur Geschichte der Manganlegirungen. B. 63 (2), p. 453.
Ueber eine merkwürdige Veränderung der Oberfläche einer Glasplatte durch eine plötzliche heftige Erschütterung. B. 63 (2), p. 457.
Beiträge zur Kenntniss des Diamants. B. 63 (2), p. 462.
Ein Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure besonders im Leuchtgas. B. 63 (2), p. 471.
Ueber einen Vorschlag von Stokes die schädlichen Wirkungen der Quecksilberdämpfe zu beseitigen und über das Verhalten von Jod und Schwefel zu diesen Dämpfen. B. 66 (2), p. 79.
Die chemischen Bestandtheile der Bronzen in den Gräbern von Hallstadt und ihre Beziehung zu deren Ursprung.

Redtenbacher, Schrötter u. Schneider: Bericht über von Lenk's Schiesshanmwolle. Rep. 33 of the meeting of the Br. Assoc. 33.
Ueber das Magnesiumlicht. Akad. Anzeiger 1865, p. 77.
Ueher Darstellnng des Indiums nnd dessen Spectrallinien. Daselbst p. 189 nnd p. 192.
Ueber die Bestandtheile eines Eruptivgesteines von Santorin. Daselbst 1866, p. 173.
Verfahren zur Gewinnung des Tellurs aus der Tellurschliche von Nagyag in Siebenbürgen. Daselbst 1872, p. 89, p. 135 u. 1873 p. 57.
Ueber die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen dnrch Einwirkung der Electricität in den Geissler'schen Glasapparaten. Daselbst 1874, p. 66.
Schrötter nnd Priwoznik: Vorläufige Mittheilung über Schwefelverbindnngen des Goldes. Daselbst 1874, p. 165.
Wasserstoffhyperoxyd als Cosmeticum. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 7, p. 980.

Carl Theodor Goldschmidt.

Am 4. Januar 1875 ist Carl Theodor Goldschmidt, ein eifriges Mitglied der chemischen Gesellschaft von ihrer Begründung an, zu Berlin gestorben.

Am 4. Juni 1817 in Berlin geboren, erwählte er frühzeitig die praktisch-technische Seite der Chemie zu seinem Lebensberufe. Nachdem er an der Berliner Universität den Grund zu chemischen Kenntnissen gelegt, arbeitete er zuerst in einer Kattunfabrik in Prag, leitete dann eine Wolldruckerei in Charlottenburg und trat bald als Kolorist in die bekannte, bis vor wenigen Jahren noch bestehende, grosse Kattunfabrik von R. Goldschmidt & Söhne, seiner Oheime, ein. 1846 gründete er eine eigene chemische Fabrik, in der er hauptsächlich Präparate für den Kattundruck, Thonerde- und Zinnsalze, Chlorkalk, Murexid u. A. anfertigte, und die er von kleinen Anfängen zu ihrer jetzigen Ausdehnung hob. Er wurde dem Schaffen in einem zwar kleinen, aber wohlvertrautem Kreise in voller Manneskraft plötzlich durch den Tod entrissen.

Voll Eifer für gemeinnützige Interessen und von stets treuer Pflichterfüllung, ohne je äussere Anerkennung zu suchen, so nahm er zu seinem Theile während sieben Jahren und fast bis zu seinem Todestage an allen inneren und äusseren Angelegenheiten der chemischen Gesellschaft den regsten Antheil. Zwei Mal bekleidete er die Stellung eines einheimischen Vorstandsmitgliedes. Den Berliner Mitgliedern war er durch sein freundliches Entgegenkommen, seinen geraden Sinn und sein ruhiges Urtheil ein stets willkommener Genosse.

C. L.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Januar 1876.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. Januar 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. Muck.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

J. F. Holtz, Director der Chemischen Fabrik (vormals E. Schering), Westend-Charlottenburg,

S. Mühsam, Apotheker, Potsdamerstrasse 106b,

Herm. Herzfeld, Oranienburgerstrasse 31;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Leopold von Pebal, Professor an der Universität zu Graz,

Dr. E. Linnemann, Professor an der Universität zu Prag,

Dr. Peter Claesson, Docent an der Universität zu Lund (Schweden),

Otto Nourney, Fabrikbesitzer, Gärtnerstr. 42 in Barmen,

Dr. Friedrich Witte, Senator in Rostock,

Wilh. Bräuninger, Rud. Ebrard, Ludw. Hensolt, Gottl. Krebs, Friedr. Lehner, Ludw. v. Sieverling, Ernst v. Raumer,	Universitätslaboratorium in Erlangen,
Michael Lvow, Assistent, Demetrius Pavloff, Eugen Schdanoff, Georg Wagner,	Chemisches Laboratorium der Universität St. Petersburg,

Felix Schiff, Schillerstrasse 5. II. in München,

Thomas S. Humpidge, Royal College of Chemistry South-Kensington London S. W.,

Johann Bolle, Leiter der Versuchsstation zu Görz,
Urbanis Soloie, Chemiker in Triest,
Melikoff, Assistent an dem Laboratorium der neu-russischen Universität Odessa,
Dr. Th. Hübner in Flensburg,
Dr. E. A. van der Burg in Leuwarden (Holland),
Hippolyt Köhler, Zähringerstrasse 32, Karlsruhe,
Wilhelm Bornemann, Spitalstrasse 25, Karlsruhe,

Johannes Berger, A. Kreiss, A. Cournault, G. Jármay, — Chemisches Laboratorium des Polytechnicum in Zürich,

J. Land, G. Scheffer, J. Bosscha, Th. Wigmann, W. Meyeringh, — Universitätslaboratorium in Leiden,

Gottfried Fassbender, Godesberg bei Bonn,

Carl Dyckenhoff, am Hof 46, Dr. H. Klinger, Assistent am Univ.-Labor. — Bonn,

Dr. Julius Bidtel in Meissen,
Johann Toeigl, Apotheker in Spalata,
C. A. Robbins, 91 Fulton Street, New-York City U. S. A.,
Edward J. Hallock, Corner 49th Street & 4th Avenue New-York City U. S. A.,
F. W. Clarke, University of Cincinnati, Ohio, U. S. A.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Rammelsberg: Handbuch der Mineralchemie. I. u. II. Theil. 2. Auflage. Leipzig 1875. (Vom Verf.)

Neubauer und Vogel: Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. 7. Aufl. Wiesbaden 1876. (Vom Verf. Prof. Neubauer.)

Casp. Simmen: Untersuchung über die Constitution der chemischen Elemente und deren Verbindungen bei Annahme regelmässiger Lagerungen im Raume. Basel 1876. (Vom Verf.)

W. Augustin: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitro- und zugehörige Amidoverbindungen. Inaug.-Dissert. Göttingen 1875. (Vom Verf.)

Die landwirthschaftliche Bevölkerung des preussischen Staates nach den Ergebnissen der Volkszählung vom 1. Dec. 1871. Berlin 1875. (Vom Ministerium der landwirthschaftlichen Angelegenheiten.)

Mittheilungen aus dem Vereine der Naturfreunde in Reichenberg. 5. u. 6. Jahrg., 1874 u. 1875.

Als Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 2 u. 3.
Deutsche Industriezeitung. No. 2 u. 3.
Journal für praktische Chemie. Bd. XII, Heft 10.
Landwirthschaftliche Jahrbücher. Bd. IV, Supplement.

Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. 24, Heft 11 u. 12.
Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss in Preussen; Sitzungsbericht vom 6. Dec. 1875.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 16.
Archives des sciences physiques et natur. de Genève. No. 216, 15. Dec. 1875.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. T. 40, No. 11.
Bulletin de la Société chimique de Paris; Table générale des tomes XXIII. et XXIV.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 45.
Revue scientifique. No. 29. 30.
Gazzetta chimica italiana. Anno V. (1875.) *Fasc. IX e X.*

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 219, Heft 1.

Mittheilungen.

25. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.[1])

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Januar; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem es gelungen, von den secundären Aminbasen zu den zweifach substituirten fetten Hydrazinen[2]) zu gelangen, gewann die Existenzfähigkeit der nur ein Alkoholradical enthaltenden Hydrazinbasen der Fettreihe grosse Wahrscheinlichkeit, während ihre Kenntniss durch die nahen Beziehungen zu den bisher vergebens angestrebten Diazokörpern, als deren Reductionsprodukte sie aufgefasst werden können, ein besonderes Interesse erhielt.

Durch Benutzung der Reaction, welche durch Reduction der NO- zur NH_2-Gruppe die Synthese des Dimethyl- und Diäthylhydrazins ermöglichte, ist es mir nun auf einigen Umwegen in der That gelungen, ein Glied dieser Körperklasse, das Monoäthylhydrazin

$$C_2H_5 . NH - NH_2$$

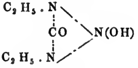
zu erhalten.

Als Ausgangspunkt für die Gewinnung desselben diente der Diäthylharnstoff, welcher als secundäre Aminbase einerseits die Einführung einer Nitrosogruppe nach der gewöhnlichen Methode durch Einwirkung von salpetriger Säure gestattete und andererseits wegen seiner leichten Spaltbarkeit besonders geeignet erschien, eine spätere Entfernung und Ersetzung der Carbamidgruppe durch Wasserstoff zu ermöglichen.

---

[1]) Der k. Akademie in München vorgelegt am 8. Januar 1876.
[2]) Diese Ber. VIII, 1587.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diäthylharnstoff sind die älteren Angaben von **Würtz**, welcher bei dieser Reaction die Bildung von Stickstoff, Kohlensäure und Aethylamin constatirte, neuerdings von v. **Zotta**[1]) wesentlich ergänzt und modificirt worden, unter Einhaltung günstigerer Bedingungen konnte letzterer die Spaltung des Harnstoffs vermeiden und erhielt bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine kalt gehaltene, wässerige Lösung von salpetersaurem Salz ein gelbes Oel, für welches er, zwar ohne Analyse der explosiven Substanz, aus den bei der Destillation entstehenden Zersetzungsprodukten die Formel



herleitet.

Bei Wiederholung der Versuche von v. **Zotta** habe ich die Angaben desselben, soweit sie Bildung, Eigenschaften und empirische Zusammensetzung dieser Substanz betreffen, vollständig bestätigt gefunden, dagegen führte das weitere Studium des Körpers zu einer wesentlich verschiedenen Auffassung seiner Constitution. Zur Darstellung der Verbindung habe ich verschiedene Methohen angewandt; durch Eintragen von KNO_2 in eine neutrale oder saure Lösung von salpetersaurem oder salzsaurem Diäthylharnstoff, sowie selbst beim Einleiten von überschüssiger, salpetriger Säure in die ätherische Lösung desselben, wurde, wie ich mich wiederholt überzeugte, stets dieselbe Substanz erhalten, letztere Methode lieferte das reinste Produkt, welches deshalb zur Feststellung der empirischen Formel analysirt wurde; nach Abdampfen des Aethers, der durch überschüssige, salpetrige Säure tief grün gefärbt war, bei sehr gelinder Wärme, wurde das rückständige, gelbe Oel mehrmals mit Wasser gewaschen, wieder in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und der Aether bei mässiger Temperatur verdampft. Der ölige Rückstand setzte beim längeren Stehen im Vacuum bei Wintertemperatur prachtvoll ausgebildete, anscheinend rhombische, wasserhelle Tafeln ab, welche bei etwa 5° schmelzen; indess gelang es nicht, die ganze Masse zum Erstarren zu bringen.

Die Analyse der so gereinigten Substanz, welche im Schiffchen und offenen, weiten Rohre ausgeführt werden musste, wobei trotz aller Vorsicht plötzliche Verpuffung kaum zu vermeiden ist, gab nur annähernd bestimmte Zahlen, welche indessen für die Formel $C_5H_{11}N_3O_2$ vollständig entscheidend sind.

[1]) **Liebig's** Annal. 179, 101.

	Gefunden.	Berechnet.
C	40.23	41.38
H	7.47	7.55

Es ist damit die von v. Zotta gegebene empirische Formel bestätigt gegen die von ihm aufgestellte, oben angeführte, rationelle Formel, welche den Körper als einen Hydroxylaminabkömmling anffasst, scheinen mir jedoch manche Bedenken berechtigt zu sein.

Abgesehen davon, dass das gleichzeitige Eingreifen eines Moleküls HNO_2 in zwei Imidgruppen bei den zahlreichen Versuchen in dieser Richtung noch nie beobachtet wurde, entspricht auch eine derartige Formel den Eigenschaften und Reactionen der Snbstanz sehr wenig. Das indifferente Verhalten derselben gegen Alkalien und Säuren, die langsame Zersetzung schon in der Kälte nnter Entwickelung von Oxyden des Stickstoffs, die Bildnng der Liebermann'schen Farbstoffe beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure (Reaction der Nitrosogruppe) nnd endlich die nnten beschriebene Redнction der Verbindung dnrch Zinkstanb zu einer Hydrazinbase scheinen vielmehr genügender Beweis, dass dieselbe als ein einfaches Nitrosoderivat des Diäthylharnstoffs von der Formel

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . N - NO \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ \quad\quad\; CO \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ C_2H_5 . NH \end{array}$$

aufzufassen ist.

Es bleibt dies jedenfalls einstweilen der einfachste Ausdruck für Entstehung und alle Eigenschaften der Substanz. Ihre Bildung erfolgt dann nach dem für die Nitrosamine[1]) allgemeinen Schema:

$$\begin{array}{l} C_2H_5NH \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\; CO \\ \quad\;\; \vdots \\ C_2H_5NH \end{array} + HNO_2 = H_2O + \begin{array}{l} C_2H_5N - NO \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\; CO \\ \quad\;\; \vdots \\ C_2H_5.NH \end{array}$$

Auffallend kann bei dieser Reaction allerdings der Umstand erscheinen, dass selbst bei Einwirkung von überschüssiger, salpetriger Säure immer nur eine Imidgruppe angegriffen wird, es erklärt sich dies jedoch einfach, wenn man mit Rücksicht auf das bis jetzt über jene Reaction vorliegende, experimentelle Material annimmt, dass die Nitrosaminbildung wesentlich abhängig, resp. proportional ist der Basicität der Imidgruppe.

[1]) Diese von Witt vorgeschlagene Bezeichnung für diejenigen Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten, scheint mir sehr passend gewählt und wird zur Vereinfachung der Nomenclatur zweckmässig allgemein angenommen.

Dem einbasischen Diäthylamin entspricht das Diäthylnitrosamin; der ebenfalls nur einbasische Diäthylharnstoff liefert unter denselben Bedingungen nur ein Mononitrosoderivat, während bei solchen Imiden, deren basische Eigenschaften durch den Einfluss von Säureradicalen, ganz aufgehoben sind, die Bildung von Nitrosaminen nach den gewöhnlichen Methoden bisher nicht gelang.

Die Umwandlung des Diäthylnitrosaminharnstoffs in die entsprechende Hydrazinbase wurde nach der bereits mehrfach erwähnten Methode durch Zinkstaub und Essigsäure bewerkstelligt; zu der mit überschüssigem Zinkstaub versetzten, alkoholischen Lösung wird allmälig Eisessig unter gleichzeitiger Abkühlung zugegeben, wobei Erwärmung eintritt, welche indessen zweckmässig 20—25° nicht übersteigt; die Reduction ist beendet, wenn eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure und Wasser nicht mehr getrübt wird.

Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft, dann mit concentrirter Kalilauge unter Abkühlen versetzt und die Hydrazinverbindung mit Aether mehrmals extrahirt; beim Verdampfen des letzteren blieb ein farbloser Syrup, der alle Eigenschaften einer zweifach substituirten Hydrazinbase zeigte, alkalisch reagirte und Fehling'sche Lösung oder Platinchlorid in kalischer Lösung erst in der Wärme reducirte; im krystallisirten Zustande wurde die Verbindung bisher nicht erhalten, lieferte indessen mit HCl und $PtCl_4$ gut charakterisirte Salze, welche zur Feststellung ihrer Formel dienten. Das Hydrochlorat scheidet sich theilweise schon beim Zusammenbringen der Base mit rauchender Salzsäure in sternförmig vereinigten Nadeln ab; zur Reindarstellung empfiehlt es sich jedoch mehr, die alkoholische Lösung der Base mit rauchender Salzsäure schwach anzusäuern und durch Aether das Salz auszufällen, welches in feinen, weissen Nadeln sofort auskrystallisirt.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte zu der Formel

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . N \text{---} NH_2 . HCl \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO \\ \quad\quad\;\; | \\ C_2H_5 . NH \end{array}$$

	Gefunden.	Berechnet.
C	36.05	35.82
H	8.38	8.36
N	25.21	25.08

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in concentrirter Salzsäure, beim Erhitzen zersetzt es sich.

Die Platindoppelverbindungen erhält man in derselben Weise durch Zusatz von Aether zu einer mit überschüssigem Platinchlorid

versetzten alkoholischen Lösung des Hydrochlorats in schönen, gelben Nadeln von der Zusammensetzung $(C_5 H_{14} N_3 O Cl)_2 + Pt Cl_4$.

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	29.53	29.28

Die freie Base, der Diäthylhydrazinharnstoff, bildet, wie erwähnt, einen farblosen Syrup, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert, zersetzt sich aber beim stärkeren Erhitzen fast ohne Verkohlung. Alkalien zersetzen ihn in Wärme leicht, analog dem gewöhnlichen Carbamid in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin, welches letztere jedoch theilweise bei der Reaction selbst zerstört zu werden scheint. Entschieden glatter lässt sich dieselbe Spaltung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bewerkstelligen, welche Methode zugleich eine bequeme Trennung der Hydrazinbase von dem gleichzeitig gebildeten Aethylamin gestattet.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Theil Harnstoff mit 3—4 Theilen Salzsäure (von 1.19 spec. Gew.) einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt; die Röhre zeigte beim Oeffnen starken Druck; das entweichende Gas bestand fast aus reiner Kohlensäure; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen, weissen Nadeln des in concentrirter Salzsäure schwer löslichen salzsauren Aethylhydrazins; durch Abfiltriren und Auswaschen mit rauchender Salzsäure gelang es leicht, alles Aethylamin, welches im Filtrat nachgewiesen wurde, zu entfernen; das rückständige Salz wurde im Vacuum getrocknet und hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_2 H_5 . N_2 H_3 . (HCl)_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	18.24	18.05
H	7.61	7.54
Cl	53.28	53.38
N	21.09	21.05.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5N - NH_2 \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\; CO \\ \quad\;\; \vdots \\ C_2H_5NH \end{array} + H_2O + 3HCl = CO_2 + C_2H_5 . NH_2 . HCl + C_2H_5 . NH - NH_2 (HCl)_2$$

Das Aethylhydrazin hat demnach den Charakter einer zweisäurigen Base; die Bindung des zweiten Moleküls HCl ist jedoch nur eine sehr lockere; schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade entweicht ein Theil derselben und es bleibt ein Salz als Syrup, welches durch weit geringere Krystallisationsfähigkeit, Zerfliesslichkeit etc. sehr an die durch gleiche, unerquickliche Eigenschaften ausgezeich-

neten einfachen Salze des Dimethyl- und Diäthylhydrazins erinnert und wahrscheinlich das neutrale Hydrochlorat vorstellt.

Die freie Base wurde bei dem geringen mir zu Gebote stehenden Material bisher noch nicht im reinen Zustande gewonnen; hinsichtlich ihrer Eigenschaften kann ich einstweilen nur erwähnen, dass sie unzersetzt flüchtig ist, sich in Wasser und Alkohol leicht löst, stark ammoniakalisch riecht und in ihren typischen Reactionen vollständige Analogie mit dem Phenylhydrazin zeigt.

Für das weitere Studium der Hydrazinverbindungen beabsichtige ich zunächst, auch solche Imidbasen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, bei welchen zwei Wasserstoffatome durch Radicale vertreten sind, welche nach beendeter Nitrosirung und Reduction wieder durch Wasserstoff ersetzt werden können; es liegt die Möglichkeit vor, auf diesem Wege von dem Acediamin oder ähnlichen Verbindungen ausgehend zu dem freien Hydrazin $NH_2 - NH_2$ zu gelangen.

---

26. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen organischen Säureanhydriden und Säuren.

(Eingegangen am 16. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Untersuchungen über die Aconsäure, Terebinsäure und Piperinsäure haben gezeigt, dass es lactidartige Säureanhydride giebt, welche durch Behandeln mit Wasser nicht in die entsprechenden Säuren verwandelt werden können, dass derartige Anhydride sich unter Wasserabspaltung bilden können, wenn man die entsprechenden Säuren aus ihren Salzen durch stärkere Säuren freimacht, ja dass die Bildung derselben selbst in stark alkalischen Lösungen stattfinden kann. Ein ähnliches Verhalten können auch eigentliche Säureanhydride zeigen. Ich bin seit einiger Zeit mit den sehr gut charakterisirten Salzen einer zweibasischen Säure bekannt geworden, aus denen sich die Säure selbst nicht isoliren lässt, weil sie im Momente des Freiwerdens, ähnlich wie die Kohlensäure, die schweflige Säure, die arsenige Säure etc. sich in Wasser und ihr Anhydrid spaltet.

In einer früheren Mittheilung habe ich erwähnt (s. diese Ber. VIII, S. 19), dass Hr. Prehn, als er das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge behandelte, darauf mit Schwefelsäure destillirte und das Destillat mit kohlensaurem Calcium sättigte, ausser methacrylsaurem Calcium ein in Wasser schwer lösliches Calciumsalz erhielt, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Ich vermuthete gleich, dass die Säure, welche

dieses schwerlösliche Salz gegeben hatte, nicht aus dem Citraconsäureanhydrid entstanden, sondern diesem schon beigemengt gewesen und ein bis jetzt nicht beobachtetes Zersetzungsprodukt der Citronensäure sein möchte. Hr. Prehn hat diese Vermuthung als richtig erkannt. Das von ihm benutzte, nur durch zwei- oder dreimalige Destillation gereinigte Citraconsäureanhydrid löste sich nicht vollständig klar in Wasser, es hinterblieben einige dunkelgefärbte Oeltropfen, die nach einmaliger Destillation mit den Wasserdämpfen, beim Erwärmen mit Wasser und Kalkspathpulver dasselbe schwerlösliche Calciumsalz gaben. Als darauf bei abermaliger Destillation der Citronensäure durch Anbringung mehrerer theils leerer, theils mit Wasser angefüllter Vorlagen für die Condensation möglichst aller Produkte gesorgt wurde, gelang es eine ziemliche Quantität des neuen Zersetzungsproduktes zu gewinnen. Da Hr. Prehn seine Arbeit unterbrechen musste, bevor es ihm gelungen war, Aufschluss über die Natur dieses Körpers zu erlangen, habe ich in der letzten Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Ludwig Paul denselben etwas eingehender studirt.

Das erwähnte schwer lösliche Calciumsalz ist nach der Formel $C^8 H^{10} O^4 Ca + H^2 O$ zusammengesetzt. Es ist sehr beständig, verliert bei 100° kein Wasser, wird aber bei 130—140° wasserfrei. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure und gelindem Erwärmen scheidet es ein farbloses Oel ab, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, sich mit den Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt und für sich destillirt, bei 242° ohne Zersetzung siedet. Bei — 18° blieb es flüssig. Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel $C^8 H^{10} O^3$. Sie ist demnach nicht die dem Calciumsalz entsprechende Säure, sondern das durch Wasserabspaltung daraus entstandene Anhydrid und als solches documentirt sie sich auch durch alle ihre Eigenschaften. Beim Schütteln mit einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium löst das Oel sich nur äusserst langsam auf. Als wir etwa 0.5 Grm. mit einem grossen Ueberschuss von ziemlich concentrirtem kohlensaurem Natrium unter sehr häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung liessen, hatte sich nach 24 Stunden nicht einmal die Hälfte aufgelöst, beim Erwärmen dagegen fand rasch Lösung unter Kohlensäureentwickelung statt. Die verdünnte, kalte Lösung des Natriumsalzes bleibt auf Zusatz von Salzsäure eine kurze Zeit ganz klar, bald aber trübt sie sich und scheidet das Anhydrid wieder ab. In verdünntem Ammoniak löst sich dasselbe ebenfalls nur langsam, aber doch ungleich rascher als in kohlensaurem Natrium auf. Die verdünnte, durch Abdampfen neutral gemachte Lösung des Anhydrids in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium in der Kälte keinen Niederschlag, erwärmt man aber nur gelinde, so scheidet sich das Calciumsalz als dicker, weisser Niederschlag ab. Das Bariumsalz wird auf dieselbe Weise erhalten

und gleicht dem Calciumsalz fast in jeder Beziehung. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist nach der Formel

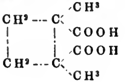
$$C^8 H^{10} O^4 Ba + \frac{1}{2} H^2 O$$

zusammengesetzt. Es bleibt bei 100° unverändert, verliert bei 140° das Wasser und kann dann ohne weiteren Gewichtsverlust und ohne sonstige Veränderung auf 180° erhitzt werden. Das Silbersalz scheidet sich aus der Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silber als ein weisser, auch in siedendem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag ab. Es ist wasserfrei und nach der Formel $C^8 H^{10} O^4 Ag^2$ zusammengesetzt. Hinsichtlich seiner Beständigkeit gleicht es den anderen Salzen, es färbt sich weder am Lichte, noch beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen auf 100°.

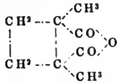
Die Zusammensetzung dieser Salze ist durch eine sehr grosse Zahl von Analysen festgestellt und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sie die Salze einer zweibasischen Säure $C^8 H^{12} O^4$ sind. allein aus ihnen lässt sich die Säure selbst nicht isoliren, weil sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihr Anhydrid übergeht. Ein solches derselben ist, wie es scheint, bis jetzt noch bei keiner zweibasischen organischen Säure beobachtet worden, ähnlich verhält sich allerdings die von Kekulé (Ann. Suppl. 3, 104) untersuchte Bromcitraconsäure, welche beim Abdampfen ihrer Lösung in der Wärme und bei langem Stehen über Schwefelsäure in ihr Anhydrid übergeht, aber das letztere verbindet sich doch wieder mit Wasser zu der Säure.

Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich sehr wahrscheinlich auch die Citraconsäure in Anhydrid und Wasser, denn wenn man die verdünnte Lösung der Citraconsäure destillirt, enthält das Destillat eine sehr grosse Quantität von Citraconsäure, die sich wohl schwerlich als solche mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hat.

Die neue Säure $C^8 H^{12} O^4$, welche wir Xeronsäure nennen wollen, ist polymer der Crotonsäure und ihre Bildung aus der Citronensäure ist leicht verständlich. Bei der Bildung der Citraconsäure spaltet sich von dem Molekül der Aconitsäure ein Molekül Kohlensäure ab. Durch Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure würde sich eine Säure von der Zusammensetzung der Crotonsäure bilden, die aber unter den obwaltenden Versuchsbedingungen sich polymerisiren kann. Da nun die Citraconsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Methacrylsäure übergeht, so ist es wahrscheinlich, dass die Xeronsäure Dimethacrylsäure und nach der Formel



constituirt ist. Dem aus der Citronensäure direct entstehenden Anhydrid würde dann die Formel



zukommen. Wir werden das Studium der Xeronsäure fortsetzen und dabei auch versuchen, ob sie aus der Methacrylsäure oder der Citraconsäure darstellbar ist.

Tübingen, Januar 1876.

---

27. Rudolph Fittig: Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die früher vielfach erörterte Frage, ob in den Molekülen der ungesättigten organischen Verbindungen sogenannte Lücken vorhanden, d. h. Valenzen eines oder mehrerer Kohlenstoffatome unausgeglichen sind, oder ob in ihnen Kohlenstoffatome immer mit mehr als einer ihrer Valenzen an einander gebunden sind, ist, wie es scheint in Folge der allgemeinen Annahme der letzteren Hypothese, seit längerer Zeit nicht mehr berücksichtigt worden. Die Nichtisolirbarkeit des Methylens und des Aethylidens $CH^3 \cdots CH\langle$ spricht allerdings gegen die Annahme ungesättigter Valenzen, aber man darf nicht vergessen, dass der positive Beweis, den das Kohlenoxyd uns liefert, schwerwiegender ist als alle negativen, und dass manche Isomerenverhältnisse, namentlich die Beziehungen zwischen der Maleïnsäure und der Fumarsäure und zwischen der Citraconsäure und der Mesaconsäure sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass neben den scheinbar ungesättigten auch wirklich ungesättigte Verbindungen existiren können.

Eine Beobachtung, welche ich gelegentlich machte, dass nämlich die Hydrosorbinsäure sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure leicht und in ganz kurzer Zeit vollständig zur Monobromcapronsäure verbindet, dass aber die isomere und der Hydrosorbinsäure so ähnliche Brenzterebinsäure unter denselben Verhältnissen gar nicht angegriffen wird und selbst bei 100° keine nachweisbare Menge eines Additionsproduktes bildet, machte es wir wahrscheinlich, dass die Ursache eines so verschiedenen Verhaltens nicht darin liegen kann, dass die eine Säure nach der Formel:

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - COOH$$ [1]

die andere aber nach der Formel:

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} CH - CH = CH - COOH$$

construirt ist. Da sich aber aus einer oder einigen Beobachtungen ein allgemeiner Schluss nicht ziehen lässt, beschloss ich in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler das Verhalten einer möglichst grossen Zahl von ungesättigten Verbindungen gegen die Wasserstoffsäuren des Broms und Jods unter den gleichen Versuchsbedingungen eingehend zu studiren. Es liegen über dieses Verhalten schon manche Angaben vor, aber die wenigsten davon sind für meinen Zweck geeignet, weil für die Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, der Schwerpunkt fast immer in der Gewinnung der Additionsprodukte lag und sie sich deshalb meistens nicht die Mühe gaben, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Addition stattfindet. Die allermeisten der seitherigen Versuche wurden mit Säuren von ungleicher Concentration direkt in zugeschmolzenen Röhren bei hoher Temperatur ausgeführt, ob zu der Vereinigung aber die angewandte Temperatur erforderlich ist, ob sie nicht auch schon bei weit niedrigerer Temperatur eintritt, darüber geben uns die wenigsten der beschriebenen Versuche Aufschluss. Diese Frage aber ist für meinen Zweck von hervorragenster Bedeutung.

Eine Untersuchung, wie diese wird selbstverständlich längere Zeit in Anspruch nehmen und bevor nicht eine sehr grosse Anzahl von Beobachtungen gesammelt ist, wird es nicht räthlich sein, allgemeine Schlüsse zu ziehen. Ich beabsichtige die gewonnenen Resultate successive zu publiciren und möchte damit heute den Anfang machen.

Zu allen Versuchen dienten reine, bei 0° gesättigte Säuren.

1) Sorbinsäure $C^6H^8O^2$ (nach Versuchen von Hrn. Carl Stahl). Gepulverte Sorbinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure beim Schütteln vollständig klar auf. Lässt man diese Lösung in gut verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher oder niedrigerer Temperatur stehen, so scheidet sich nach einigen Stunden an der Oberfläche ein schwach gefärbtes Oel ab, welches nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umschütteln allmählich untersinkt und erstarrt. Bei ruhigem Stehen scheiden sich aus der Lösung dann noch gut ausgebildete, nahezu farblose Krystalle ab. Diese Verbindung ist Dibromcapronsäure $C^6H^{10}Br^2O^2$. Sie lässt sich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, worin sie leicht löslich ist, reinigen und in farblosen, compakten Krystallen erhalten. Schmelzp. 68°. In Wasser,

[1]) Es ist sehr wahrscheinlich, obgleich noch nicht mit der nöthigen Schärfe bewiesen, dass die Hydrosorbinsäure in normale Capronsäure übergeführt werden kann.

selbst in siedendem ist sie schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als Oel aus, welches auf Zusatz einer Spur der festen Säure sofort erstarrt. Bei längerem Erwärmen mit Wasser findet eine Zersetzung statt, die bis jetzt noch nicht genau studirt ist.

2) Hydrosorbinsäure $C^6H^{10}O^2$ (nach Versuchen von Hrn. Stahl). Die Hydrosorbinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure augenblicklich vollständig klar auf, schon nach einer halben Stunde aber beginnt die Lösung sich zu trüben, es sammelt sich auf der Oberfläche eine Oelschicht an, deren Abscheidung nach ungefähr dreistündigem Stehen beendigt ist. Das mit Wasser gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete, nahezu farblose Oel ist reine Monobromcapronsäure $C^6H^{11}BrO^2$. Sie erstarrt bei 18⁰ nicht. Durch Natriumamalgam wird ihr das Brom schon in der Kälte leicht entzogen, aber es entsteht keine Capronsäure, sondern eine Säure von der Zusammensetzung der Hydrosorbinsäure. Der Siedepunkt derselben wurde ein wenig höher als der der Hydrosorbinsäure gefunden, aber in jeder andern Hinsicht, namentlich auch in Bezug auf die Eigenschaften ihrer Salze gleicht sie so vollständig der Hydrosorbinsäure, dass sie wohl identisch mit derselben sein wird. Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens der Bromcapronsäure gegen Natriumamalgam liegt darin, dass sie schon durch sehr verdünnte kalte Natronlauge unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zersetzt wird. Sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird gleich nachher durch Säuren unverändert wieder abgeschieden, aber nach mehrstündigem Stehen scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nichts mehr ab und bei der Destillation der sauren Flüssigkeit geht dann Hydrosorbinsäure über. Ob die Reduction zu Capronsäure in saurer Lösung gelingt, ist bis jetzt noch nicht entschieden. Anlagerung und Abspaltung des Bromwasserstoffs erfolgen, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, mit der gleichen Leichtigkeit.

3) Brenzterebinsäure $C^6H^{10}O^2$. Die Lösung dieser Säure in Bromwasserstoffsäure findet ebenfalls momentan und unter Freiwerden von Wärme statt, aber man mag viel oder wenig Bromwasserstoffsäure anwenden, immer bleibt die Flüssigkeit selbst nach wochenlangem Stehen klar und scheidet auch auf Zusatz von Wasser nichts ab. Erwärmt man die nach mehrtägigem Stehen mit Wasser vermischte Lösung so geht mit den Wasserdämpfen unveränderte Brenzterebinsäure über, und wenn man die nicht mit Wasser versetzte Lösung in einer flachen Schale auf dem Wasserbade verdunstet, bleibt kein Rückstand. Aus diesen Beobachtungen darf wohl der Schluss gezogen werden, dass eine Vereinigung der Brenzterebinsäure mit Bromwasserstoff nicht stattgefunden hat. Das Resultat war nicht

wesentlich anders, als die Brenzterebinsäure einige Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erwärmt wurde.

4) Methacrylsäure $C^4H^6O^2$ (nach Versuchen von Hrn. Ludwig Paul). Das Verhalten der Methacrylsäure ist dem der Hydrosorbinsäure ähnlich. Schon bei 0° löst sie sich in Bromwasserstoffsäure leicht auf, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines krystallisirten Additionsproduktes, aber fast gleichzeitig scheidet sich ein dickes Oel ab, welches neben Schwefelsäure und Kalihydrat zu einer amorphen, harzähnlichen, festen Masse erstarrt. Diese ist keine Brombuttersäure sondern ein durch Polymerisirung gebildetes Produkt. Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Methalcrylsäure grosse Neigung besitzt, in solche harzige Substanzen überzugehen. Die in dieser Masse eingebetteten Krystalle scheinen die bekannte Monobromisobuttersäure zu sein, konnten bis jetzt aber noch nicht ganz rein erhalten werden.

Glatter verläuft die Einwirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure. Die Methacrylsäure löst sich darin ebenfalls bei 0° leicht auf und nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung grosser, farbloser Prismen, wie es scheint rhombischen Systems, die der Analyse zufolge reine Jodisobuttersäure $C^6H^7JO^2$ sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 37°.

Beiläufig mag hier erwähnt werden, dass die Methacrylsäure durch Natriumamalgam in der Kälte sehr leicht und vollständig in Isobuttersäure verwandelt wird.

5) Fumarsäure $C^4H^4O^4$ (nach Versuchen von Hrn. Ludwig Dorn). Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Fumarsäure ein, selbst nach mehrtägigem Stehen findet weder Auflösung noch Vereinigung statt. In zugeschmolzenen Röhren bei 100° bildet sich Monobrombernsteinsäure (Schmelz. 160°) aber die Umwandlung ist selbst nach vieltägigem Erwärmen eine unvollständige, immer blieben erhebliche Quantitäten von Fumarsäure unverändert.

6) Maleïnsäure $C^4H^4O^4$ (nach Versuchen von Hrn. Dorn). Reine Maleïnsäure zeigt gegen rauchende Bromwasserstoffsäure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Sie löst sich darin leicht auf, aber bevor noch die letzten festen Partikelchen verschwunden sind, scheiden sich aus der Flüssigkeit kleine, farblose Nadeln ab, deren Quantität sehr rasch zunimmt, so dass nach kurzer Zeit die ganze Masse in einen dicken Krystallbrei verwandelt ist. Die abgeschiedenen Krystalle sind bromfrei und bestehen aus reiner Fumarsäure. Es ist beachtenswerth, dass diese Umwandlung der Maleïnsäure in die isomere Fumarsäure, welche Kekulé, der destillirte Bromwasserstoffsäure benutzte, erst

bei Siedehitze beobachtete, schon bei einer Temperatur von 0° in wenigen Minnten erfolgt. Das reine Maleïnsäureanhydrid löst sich bei 0° noch leichter als die Maleïnsäure in rauchender Bromwasserstoffsänre, die Lösung bleibt mehrere Minnten klar, dann beginnt sie sich zu trüben nnd nach knrzer Zeit ist sie ebenfalls zn einem Brei von Fumarsäure erstarrt. Gegen rauchende Jodwasserstoffsäure verhält sich die Maleïnsäure genau ebenso. Wir hoffen dnrch weitere Versnche Aufschluss über den bei diesen Umwandlungen stattfindenden chemischen Process zu erhalten.

Tübingen, Januar 1876.

---

28. Jos. Boehm: Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern.

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung v. Herrn Oppenheim.)

Bei Versuchen über die kürzeste Frist, innerhalb welcher unter günstigen Bedingungen in den Chlorophyllkörnern der Feuerbohne Stärke gebildet wird, kam ich zu folgenden Resultaten:

1) die bisherige Ansicht, dass alle Stärke, welche in entstärkten Chlorophyllkörnern von Pflanzen auftritt, wenn diese dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, ein nnmittelbares Assimilationsprodukt der Kohlensänre sei, ist nnrichtig.

2) Jene Lichtintensität, welche hinreicht, um grüne Pflanzen zur Zerlegung der Kohlensäure zu befähigen, bewirkt auch eine Wanderung der Stärke aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner.

3) In directem Sonnenlichte erfolgt bei *Phaseolus multiflorus* der Transport einer nachweisbaren Stärkemenge aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner der Blätter schon innerhalb 10 bis 15 Minnten.

4) Versuche über autochtone Stärkebildnng (in Folge unmittelbarer Assimilation der Kohlensäure) in den Chlorophyllkörnern können nur mit völlig stärkefreien Pflanzen oder entstärkten abgeschnittenen Blättern gemacht werden.

5) Die Entstärkung abgeschnittener Blätter (oder Blattstücke) der Feuerbohne erfolgt in schwachem diffusen Tageslichte oder im dunkeln ebenso schnell wie jener, welche mit der nnversehrten Pflanze in Verbindnng blieben. Nicht sehr amylumreiche Blätter werden auch entstärkt, wenn sie in grösseren, offenen Gefässen ganz oder theilweise nnter Wasser getaucht werden, nicht aber in sauerstofffreiem Wasser, oder in reinem Stickstoff oder Wasserstoffgas.

6) Noch in Wachsthum begriffene, abgeschnittene nnd entstärkte Blätter von bei schwacher Beleuchtung gezogenen Feuerbohnen bilden

in vollem Tageslichte in einer 6 bis 8 pCt. kohlensäurehaltigen Atmosphäre nicht nur Wurzeln aus den Blattstielen, sondern vergrössern auch ihren Querdurchmesser, selbst wenn sie blos mit destillirtem Wasser befeuchtet wurden, beiläufig nm ein Drittel.

7) Ganz *junge Primordialblätter* der Keimpflanzen von Fenerbohnen, welche im Dunkeln oder in schwachem diffusen Tageslichte gezogen wurden, sind nicht stärkefrei, sondern *enthalten in den Rippen und unteren Mesophyllzellen sehr viel, in dem Pallisadengewebe etwas Stärke.*

8) In destillirtem Wasser nnd unter Einfluss des vollen Tageslichtes unter Glasglocken über Kalilauge gezogene Keimpflanzen der Fenerbohne erreichen kaum eine Länge von 10 Ctm.; es verschrumpfen dann die Stengel unterhalb der Primordialblätter. Diese sind in der Regel ganz stärkefrei.

9) Von abgeschnittenen, stärkefreien Primordialblättern der Fenerbohne wird in directem Sonnenlichte in einer beiläufig 8 pCt. Kohlensäure enthaltenden Atmosphäre schon innerhalb 10 bis 15 Minuten eine nachweisbare Menge von Stärke gebildet. Bei Blättern, die in bewegter freier Luft insolirt wurden, geschah dies erst nach $\frac{3}{4}$ Stunden. Es ist nicht nnwahrscheinlich, dass sich der Kohlenstoff der zerlegten Kohlensäure mit Wasser unmittelbar zu Stärke verbindet.

10) Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in mit Nährstofflösung befenchtetem Quarzsande und solche, die in humnsreicher Gartenerde bei schwacher Belenchtung, oder in vollem Tageslichte unter Glasglocken über Kalilange, ans gleich schweren Samen gezogen werden, gehen gleichzeitig zn Grnnde. Keimpflanzen, welche man in hnmnsreichem Boden so lange in schwachem Tageslichte kultivirt, bis ans denselben (mit Ausnahme der Blattkissen nnd Spaltöffnungszellen) alle Stärke verschwunden ist, bilden dann bei intensiver Beleuchtung in kohlensäurefreier Luft keine Stärke nnd sterben nicht später, als gleichzeitig nnd in gleicher Weise behandelte, aber in Sand gezogene Pflanzen. *Es nehmen die Keimpflanzen der Feuerbohne demnach ans dem Boden weder organische Kohlenstoffverbindungen noch Kohlensäure* (in nachweisbarer Menge) *auf.*

NB. Die ausführliche Abhandlung wird in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien erscheinen.

29. Rudolf Benedikt: Ueber Mono- und Diäthylpyrogallol.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit einiger Zeit mit dem Studium der Trioxybenzole beschäftigt, schien es mir nicht unwichtig, auch die bisher nicht bekannten Aethylderivate des Pyrogallols darzustellen.

Pyrogallol lässt sich mit Hülfe von Jodäthyl nicht äthylisiren, selbst dann nicht, wenn man eine alkoholische Lösung beider Körper im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres lässt sich alles Jodäthyl durch Destillation wiedergewinnen und es hinterbleibt unverändertes, nur ein wenig gebräuntes Pyrogallol.

Die von v. Gorup-Besanez [1]) angegebene Methode der Darstellung von Guajacol lässt sich beim Pyrogallol schwer anwenden, da sie erfordert, dass ein inniges Gemisch von Pyrogallol, Aetzkali und äthylschwefelsaurem Kali hergestellt werde und sich das Pyrogallol schon während der Ausführung dieser Operation zum grossen Theile oxydirt.

Ich blieb bei folgendem Verfahren stehen: In eine Champagnerflasche wurden erst die erforderlichen Mengen Aetzkali und äthylschwefelsaures Kali gebracht, hierauf schnell je 30 Gr. Pyrogallussäure und etwa 300 CC. absoluten Alkohols zugefügt. Die Flasche wurde sofort mit einem Kautschuckpfropfe verschlossen und mit starkem Drahte gut verbunden. Nach 24stündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Flasche geöffnet und ihr Inhalt schnell mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Die saure, vom ausgeschiedenen Aethylpyrogallol milchig trübe Flüssigkeit gab die gebildeten Produkte leicht an Aether ab, der sie nach dem Abdestilliren in Form eines braunen, dicklichen Oeles zurückliess. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und schliesslich aus einer kleinen Retorte überdestillirt.

Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zum Theile, die ausgeschiedenen Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt und erst aus verdünntem Weingeist, dann aus viel siedendem Wasser umumkrystallisirt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OC_2H_5)$
C	62.96	62.47	62.33
H	6.72	6.65	6.49

Demnach ist dieser Körper ein Monoäthylpyrogallol.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 247.

Monoäthylpyrogallol zerfliesst in Weingeist und Aether, in kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in heissem etwas leichter. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt es in harten Körnern, aus Wasser in feinen Nädelchen, die jedoch bei passender Verdünnung massiver und zolllang erhalten werden können. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, eine Eigenschaft, die mit Vortheil zu seiner Reinigung angewandt werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei 95° C.

Der vom Monoäthylpyrogallol abgesaugte Theil des Rohdestillats wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei sich zeigte, dass er beinahe constant bei 262° C. überging. Das Destillat war fast farblos und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)_2$
C	66.12	65.96	65.93
H	7.50	7.66	7.69

Es erwies sich hierbei als Diäthylpyrogallol.

Das Diäthylpyrogallol zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Monoäthylpyrogallol, es siedet, wie schon erwähnt, bei 262° C. (uncor.) und ist ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig. Es bleibt bei — 10° C. noch flüssig.

Diese beiden Aethylpyrogallole können auch aus Tannin erhalten werden. Auch dieses giebt beim Erhitzen mit Aetzkali und äthylschwefelsaurem Kali in alkoholischer Lösung ein dickflüssiges Produkt, welches bei der Destillation ein Gemenge von Mono- und Diäthylpyrogallol liefert, die wie oben getrennt und gereinigt sich als vollkommen identisch mit den aus dem Pyrogallol dargestellten Körpern erwiesen.

Sowohl das Mono- als auch das Diäthylpyrogallol geben mit dem Liebermann'schen Reagens eine intensiv purpurrothe Färbung, die jedoch rasch in Braun übergeht. Diese Reaction tritt am besten zum Vorschein, wenn man in eine, auf einem Uhrglase befindliche Lösung der Aethylderivate in Schwefelsäure ein Körnchen salpetrigsauren Kalis wirft, welches sich dann sofort mit einem schön rothen Saume umzieht.

---

30. A. Horstmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Als Anhang einer Mittheilung über Arsenverbindungen beweist Hr. J. V. Janovsky, im 19. Heft dieser Berichte, dass die „Valenz" eines Elementes nicht variabel sein könne. Es ist vielleicht nicht unnöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass dieser Beweis trotz des schweren Rüstzeugs mathematisch-physikalischer Formeln nicht Stand hält. Ihn aus dem Felde zu schlagen genügt die eine Bemerkung, dass das elektrochemische Aequivalent, nicht wie Hr. Janovsky behauptet, constant ist. Mit anderen Worten, ein elektrischer Strom von bestimmter Stärke scheidet nicht immer aus allen Verbindungen eines Elementes die gleiche Menge desselben aus. Aus Kupfer- und Quecksilberchlorür z. B. wird doppelt soviel Kupfer resp. Quecksilber ausgeschieden, als aus den Chloriden dieser Metalle. Und ähnlich, wenn auch noch nicht so sicher festgestellt, ist das Verhalten anderer Elemente. Das Nähere findet Hr. Janovsky in Wiedemann's Galvanismus I, Seite 305 ff.

Heidelberg, 20. Januar 1876.

---

31. P. Marquart: Bemerkungen zu Friedburg's Mittheilung „Ueber Schwefelkohlenstoff".

(Vorgetragen von Hrn. E. Muck.)

Auf Seite 1616 des vorigen Jahrgangs dieser Berichte beschreibt Friedburg Versuche, welche er zur Reinigung von CS_2 angestellt hat. Er fand, dass bei längerer Behandlung von CS_2 mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, oder im Wasserbade am Rückflusskühler und späterem Versetzen des Gemisches mit möglichst kaltem Wasser der CS_2 eine rosa bis violette Farbe angenommen habe. Durch langsames Abdestilliren des CS_2 gelang es ihm die färbende Substanz zu trennen. Dieselbe sei fest, von brauner Farbe, leicht zersetzbar etc. Ob die Bildung dieser Körper stets bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Wasser auf CS_2 stattfinde, oder von einer Verunreinigung des Schwefelkohlenstoffs abhängig sei, vermag er noch nicht zu entscheiden. Dass dieselbe von einer Verunreinigung der Salpetersäure und zwar, wie schon die Farbe andeutet, von Jod herrühren könne, hat Hr. Friedburg wohl nicht in Erwägung gezogen.

Die Salpetersäure des Handels enthält fast stets Jod und zeigt sich dies, wenn man dieselbe behufs Reinigung einer Destillation

unterwirft und diese bis zum Trockenwerden fortsetzt. Es entwickeln sich alsdann, wie ich häufig zu beobachten Gelegenheit hatte, violette Dämpfe, und nach dem Erkalten findet man im Retortenhalse die schönsten Jodkrystalle.

Um mich davon zu überzeugen, ob die Färbung des CS_2 bei angegebener Behandlung wirklich von Jod herrühre, schüttelte ich die erste beste rauchende Salpetersäure nur kurze Zeit mit CS_2, versetzte mit Wasser und fand allerdings den CS_2 rosa gefärbt. Derselbe mit Wasser gewaschen und mit verdünnter wässriger schwefliger Säure behandelt, verlor sofort seine Farbe, während sich in der wässrigen Lösung mit den bekannten Reagentien (Stärke, Palladiumnitrat) Jod nachweisen liess.

Eine besonders zu diesem Zwecke dargestellte, jodfreie, rothe rauchende Salpetersäure färbte CS_2 nicht rosa oder violett und zwar weder nach vierundzwanzigstündigem Stehen, noch nach der Behandlung im Wasserbade.

Es ist übrigens ganz gleichgiltig, ob man den CS_2 von der Salpetersäure trennt und dann mit Wasser versetzt, oder ob man das Gemisch mit Wasser behandelt. Enthält die Salpetersäure Jod, so tritt die Färbung stets und zwar sogleich ein.

---

32. L. H. Friedburg: Bemerkung zu der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Marquart.

In No. 19. des vorigen Jahrganges dieser Berichte beschrieb ich in der Form einer vorläufigen Mittheilung Versuche, welche ich zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs angestellt hatte. Wären jene Versuche ganz abgeschlossen gewesen, so hätte ich bestimmt die Anwesenheit von Jod in dem Verdampfungsrückstande des durch Salpetersäure gereinigten Schwefelkohlenstoffs angeben können und die Mittheilung des Hrn. Marquart wäre der Nachweis für das in diesem Falle unvermeidliche Auftreten des Jods gewesen. Denn es war mir unbekannt, dass Jod in der rauchenden Salpetersäure vorhanden ist. Ich habe leider bei dem Gebrauche von rauchender Salpetersäure, zur Bestimmung ihrer Reinheit nie Jodbestimmungen, sondern stets nur Chlorbestimmungen in derselben ausgeführt.

Inzwischen bin ich mit meinen Versuchen vorwärts gekommen, sodass eine grössere Menge von Rückstand (immerhin erst wenige Gramme) zur Verfügung steht. Ich kann in demselben Jod und Schwefel nachweisen. Ueber die Natur einer in ihm vorhandenen sauer reagirenden Substanz von eigenthümlichem Geruche kann ich, der geringen Menge wegen, auch heute noch keine Auskunft geben.

Ich will also hiermit Hrn. Marquart nur bestätigen, dass die Violettfärbung des von mir mit rauchender Salpetersäure behandelten Schwefelkohlenstoffs von Jod herrührt.

Berlin, Januar 1876.

---

33. Osc. Doebner: Constitution der Diphenyldisulfosäure und ihrer Umwandlungsprodukte.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXVIII.)

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Zur Aufklärung der Constitution der aus der Disulfosäure gebildeten Dicarbonsäure des Diphenyls[1]) schien es mir von Interesse, nachdem directe Versuche nicht zum Ziele führten, das auf gleichem Wege entstehende zweiatomige Phenol $C_{12}H_8(OH)_2$, welches von Engelhardt und Latschinoff[2]) erhalten, aber nicht näher charakterisirt wurde, etwas genauer zu untersuchen, namentlich zu prüfen, ob ihm die Formel $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ zukommt.

Bekanntlich ist in neuester Zeit durch die Versuche von Fittig u. A. zur Genüge nachgewiesen worden, dass die Reaction des Kalischmelzens sich zur Ortsbestimmung innerhalb des Benzolkerns nicht eignet, indess gestattet sie jedenfalls hier den Rückschluss auf die Constitution der Disulfosäure, da wohl kaum eine Wanderung von Atomgruppen von dem einen in den andern Benzolkern unter dem Einfluss dieser Reaction angenommen werden kann.

Verbindungen von der Formel eines Diphenols $C_{12}H_6(OH)_2$ sind noch auf verschiedenen Wegen erhalten worden: von Griess[3]) aus Benzidin vermittelst der Diazoverbindung; von E. Lincke[4]) beim Schmelzen von Paraoxybenzoësäure mit Kalihydrat (beide jedenfalls identisch); ferner von Barth[5]) beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat. Für das Diphenol von Griess ist durch die ausführliche Arbeit von G. Schultz[6]) die symmetrische Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix}$$

mit Parastellung nachgewiesen.

---

[1]) Ann. Chem. 172, 109.
[2]) Zeitschr. Chem. 1871, 259.
[3]) J. pr. Ch. 101, 90; Phil. Trans. 154, 719.
[4]) J. pr. Ch. n. F. 8, 43.
[5]) Ann. Chem. 156, 93.
[6]) Ann. Chem. 174, 201.

Die Bildung des Diphenols durch Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit der dreifachen Menge Kalihydrat geht nur schwierig vor sich, es empfiehlt sich das durch Säure gefällte erste Zwischenproduct nochmals mit Kali zu schmelzen. Das reine Diphenol zeigte sich sofort von dem aus Benzidin entstehenden völlig verschieden.

Es ist schwer löslich in Wasser nnd Benzol, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Bättern, sublimirt in federfahnenartig verästelten Schuppen nnd schmilzt bei 269—270° (Schmelzpunkt des Griess'schen Diphenols 156—158°) durch Oxydationsmittel wird es energisch angegriffen, indess konnte kein intermediäres Oxydationsproduct fixirt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es glatt zu Diphenyl reducirt (die isomere Verbindung nicht).

Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Disulfosäure, deren Kalinmsalz in kaltem Wasser schwer löslich ist nnd in wasserfreien Prismen krystallisirt; die Analyse führte zur Formel

$$C_{12} H_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ (SO_3 K)_2 \end{matrix}$$

	Berechnet.	Gefunden.
K	18.52 pCt.	18.32 pCt.

Der Versuch, durch Schmelzen dieses Salzes mit Kalihydrat noch weitere Hydroxylgruppen einzuführen, ergab ein negatives Resultat.

Beim Erhitzen des Diphenols mit der berechneten Menge Phosphorchlorid destillirte ein bald erstarrender weisser Körper über, der durch wiederholtes Krystallisiren aus Eisessig rein erhalten wnrde. Die Chlorbestimmung ergab die Formel eines Dichlordiphenyls

$$C_{12} H_8 Cl_2.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	31.79 pCt.	31.41 pCt.

Dasselhe erwies sich, wie zu erwarten, als von dem bis jetzt allein bekannten, von Griess[1]) aus Benzidin der gestellten Dichlordiphenyl (Schmelzpunkt 148°) verschieden. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, krystallisirt aus Eisessig in kleinen drusenförmig vereinigten Nadeln, sublimirt in langen glänzenden Nadeln, die bei 179° schmelzen.

In Eisessig gelöst mit der sechsfachen Menge Chromsänre oxydirt lieferte es eine Säure, die alle Eigenschaften der von Beilstein wohl gekennzeichneten Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 201°) besass. Sie wurde in das charakteristische in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Bariumsalz übergeführt, die darans abgeschiedene Sänre zeigte genau den Schmelzpunkt 201°. Die Analyse des Bariumsalzes führte zur Formel $(C_6 H_3 Cl_2 COO)_2 Ba + 4 H_2 O$.

[1]) L. c.

Berechnet.		Gefunden.	
H_2O	12.22 pCt.	H_2O	11.94
Ba	26.49	Ba	26.13.

Daneben war keine Spur Parachlorbenzoësäure nachzuweisen.

Diese Ueberführung des Diphenols in Dichlorbenzoesäure weist auf die bemerkenswerthe Thatsache hin, dass, während Brom und die Nitrogruppe beim Eintritt in das Diphenylmolekül sich symmetrisch auf beide Benzolkerne vertheilen, die Gruppirung der Atome in der Disulfosäure und allen von dieser derivirenden Verbindungen eine unsymmetrische ist, dass ihnen die Constitution zukommt:

$$\begin{array}{lllll} C_6H_3(SO_3H)_2 & C_6H_3(OH)_2 & C_6H_3Cl_2 & C_6H_3(CN)_2 & C_6H_3(COOH)_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5. \end{array}$$

---

34. E. Ullrich und H. von Perger: Ueber Anthraxanthinsäure.

(Eingegangen am 15. Januar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem uns mit heutigem Tage zugekommenen Decemberheft dieser Berichte finden wir eine kurze Notiz über einen neuen, von Hrn. Schunk entdeckten, der Anthraflavinsäure isomeren Körper. In Folge dessen erlauben wir uns bekannt zu geben, dass wir im September des verflossenen Jahres neben reinem Isopurpurin einen Körper aufgefunden haben, den wir seinen nahen Beziehungen zur Anthraflavinsäure wegen mit dem Namen Anthraxanthinsäure bezeichnet haben. Ein Artikel, in welchem wir Darstellungsweise und allgemeines Verhalten beschrieben haben, wurde von uns zur Veröffentlichung und weiterem Studium Hrn. Professor Rosenstiehl in Mühlhausen übersendet.

Da wir aus der kurzen Mittheilung Hrn. Schunk's entnehmen zu können glauben, dass unsere Anthraxanthinsäure mit dessen anthraflavinsäureähnlichen Verbindung identisch ist, so erlauben wir uns die Entdeckung zu wahren und senden als Beweis reine von uns dargestellte Anthraxanthinsäure und das Natronsalz derselben beifolgend ein, wobei wir zugleich Hrn. Prof. Rosenstiehl weitere Mittheilungen über diesen Körper vorbehalten müssen.

---

35. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.
(Zweite Mittheilung.[1])

(Eingegangen am 24. Januar.)

Ueber die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol.

Vermischt man eine wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit einer kalt gesättigten Blutlaugensalzlösung, so bemerkt man sofort einen stark bittermandelölartigen Geruch, und unter lebhafter Stickgasentwickelung wird eine hellgelbe Masse in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Man fährt mit dem Zufügen der Blutlaugensalzlösung, unter öfterem Umschütteln, so lange fort, bis die Mutterlauge eine nicht mehr verschwindende grüne Farbe angenommen hat, wodurch angezeigt wird, dass die Reaction beendigt ist. Die erwähnte hellgelbe Masse enthält fast ausschliesslich drei verschiedene Körper, nämlich:

1) Eine neue Verbindung von der Formel $C_{18}H_{14}N_2$.

2) Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.

3) Ein braunrothes Oel von noch unbekannter Zusammensetzung.

Die Trennung dieser drei Körper geschieht in folgender Weise. Zunächst wird die hellgelbe Masse durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und dann zwischen Fliesspapier getrocknet. Sie schrumpft dabei sehr zusammen und erscheint dann von braunrother Farbe und zäher, klebriger Beschaffenheit. Löst man sie nun in kochendem Alkohol auf und lässt man darauf wieder erkalten, so scheidet sich die unter 1) erwähnte Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$, in kleinen, gelben Blättchen fast vollständig wieder aus. Man filtrirt jetzt und reinigt die auf dem Filter verbleibenden Krystalle weiter wie alsbald angegeben werden soll.

Um die beiden anderen, in dem alkoholischen Filtrat sich befindenden Körper zu gewinnen, wird dieses auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand in einer Retorte mit viel Wasser der Destillation unterworfen. Das Azobenzol verflüchtigt sich dabei und erstarrt alsbald zu einer rothgelben, krystallinischen Masse; das unter 3) aufgeführte braunrothe Oel aber, welches mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, hinterbleibt in der Retorte.

1) Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$.

Ihre Reindarstellung geschieht einfach dadurch, dass man sie einige Male aus kochendem Alkohol, mit Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Man erhält sie so in sehr kleinen, gelben, geschmacklosen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt, und

[1]) Erste Mittheilung: diese Ber. VII, 1618.

welche sich in höherer Temperatur, ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen. Der Dampf derselben zeigt einen eigenthümlichen Geruch, welcher an den des Azobenzols erinnert, jedoch schwächer ist. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem und gar nicht in Wasser. Aether nimmt sie sehr leicht auf. Auch von Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte sehr leicht mit tief braunrother Farbe gelöst, allein Wasserzusatz scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Ebenso verhält sie sich auch gegen Alkalien vollkommen neutral. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in eine weisse Base übergeführt.

Die Formel $C_{18}H_{14}N_2$ verlangt		Versuch.
C	83.72	83.92
H	5.43	5.52
N	10.85	11.14

Ihre Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N \diagdown \\ \quad\quad\quad\;\vdots \quad > C_6H_4. \\ C_6H_5 - N \diagup \end{array}$$

Das Auftreten dieser Verbindung bei der in Rede stehenden Reaction ist besonders insofern interessant, als sich daraus ergiebt, dass die Hypothese des Hrn. Kekulé über die Constitution der Diazobenzolverbindungen nicht recht zulässig ist. Bekanntlich enthalten alle die letzteren, dieser Hypothese gemäss, „noch 5 von Benzol herrührende Wasserstoffatome“, und es kommt so, beispielsweise, dem salpetersauren Diazobenzol, die rationelle Formel

$$C_6H_5 - N \equiv N - NO_3$$

zu. Dass die neue Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ sich aus 3 Diazobenzolatomen gebildet hat, ist unzweifelhaft. Wie aber durch Anlagerung von 3 Atomen Diazobenzol, die doch nach der Theorie des Hrn. Kekulé zusammen 15 Atome Wasserstoff enthalten, unter dem Einfluss eines Reductionsmittel, eine Verbindung von 14 Atomen Wasserstoff entstehen kann, ist nicht wohl erklärbar. Bei Annahme der von mir bevorzugten Constitutionsformel des Benzols dagegen ist die Bildung dieser neuen Verbindung leicht verständlich:

$$\underbrace{3(C_6H_4 \equiv N \equiv N, NHO_3)}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} + H_2 = \underbrace{C_{18}H_{14}N_2}_{\text{Neue Verbindung.}}$$

$$+ \underbrace{3NHO_3}_{\text{Salpetersäure.}} + N_4$$

2) Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.

Ich habe eingangs dieser Mittheilung angeführt, dass beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Blutlaugensalz, ein intensiver Bittermandelöl-Geruch bemerkbar sei. Der-

selbe ist durch das Auftreten von Spuren eines leicht flüchtigen Körpers bedingt, welcher sich dem Azobenzol, beim Abdestilliren mit Wasser, beimengt. Durch Pressen zwischen Fliesspapier kann derselbe leicht entfernt werden. Wird nun das gepresste Azobenzol und etwas Alkohol umkrystallisirt, so erhält man es mit all seinen charakteristischen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt wurde bei 68° gefunden. In den Lehrbüchern wird für das auf gewöhnliche Weise dargestellte Azobenzol als Schmelzpunkt 66.5° angegeben. Die nunmehr bewirkte Ueberführung des Diazobenzols in Azobenzol ist interessant und lässt sich durch folgende einfache Gleichung versinnlichen:

$$\underbrace{2\,(C_6H_4N_2)}_{\text{Diazobenzol.}} + H_2 = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol.}} + N_2$$

Auch bei Zugrundlegung der Theorie des Hrn. Kekulé konnte das Auftreten des Azobenzols bei dieser Reaction erklärt werden. Es liesse sich nämlich denken, dass sich diese zunächst nur auf 1 Atom salpetersaures Diazobenzol erstrecke und es zu Benzol reducire und dass auf letzteres dann ein zweites Atom salpetersaures Diazobenzol substituirend einwirke, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_5 - N = N - NO_3}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} + \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol.}} = \underbrace{C_6H_5 - N = N - C_6H_5}_{\text{Azobenzol.}} + \underbrace{NHO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Directe Versuche haben jedoch ergeben, dass das salpetersaure Diazobenzol durchaus nicht auf Benzol reagirt.

3) Rothbrannes Oel.

Es bleibt wie angegeben, als mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig, nach dem Abdestilliren des Azobenzols, in der Retorte zurück. Am besten reinigt man dasselbe, indem man es zunächst in einem kleinen Retörtchen der Destillation für sich unterwirft, wobei nur wenig davon zersetzt wird. Um noch beigemengte geringe Quantitäten der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ zu entfernen, löst man das Destillat in kochendem Alkohol auf und überlässt dann die Lösung längere Zeit sich selbst, damit die erstere auskrystallisire. Man filtrirt darauf und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Das hinterbleibende Oel zeigt die folgenden Eigenschaften. In der Kälte ist es zähe und dickflüssig, erwärmt man es aber, so wird es leichtflüssig und gleicht dann sehr dem geschmolzenen Azobenzol, mit welchem es auch im Geruch eine gewisse Aehnlichkeit hat. Von Alkohol wird es schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst, und Aether nimmt es sehr leicht auf. Es ist vollkommeu neutral nnd ganz geschmacklos. Erst später beabsichtige ich dasselbe einer genaueren Untersnchung zu nnterwerfen, wobei sich denn auch ergeben wird, ob man es nach der eingehal-

tenen Methode wirklich vollkommen rein erhält. Es sei noch bemerkt, dass von den 3 Körpern, welche bei der beschriebenen Reaction auftreten, die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ stets in bei weitem überwiegender Menge entsteht, wogegen die Menge des Azobenzols nur gering ist und selbst weniger beträgt wie diejenige des braunrothen Oels.

36. Joh. Oser und Gregor Flögl: Ueber ein neues Condensationsprodukt der Gallussäure.

(Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Wien.)
(Mitgetheilt von den Vff.)

In einer früheren Arbeit fand der eine von uns[1]), dass, wenn man Gallussäure in verdünnter wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und übermangansaurem Kali titrirt, 2 Moleküle Gallussäure ungefähr 3 Moleküle Sauerstoff verbrauchen. Es schien uns von Interesse, die dabei auftretenden Oxydationsprodukte kennen zu lernen, indem uns die Erwartung berechtigt erschien, unter denselben solche aufzufinden, die einen neuen Uebergang von der Gruppe der aromatischen Verbindungen zu jener der Fettkörper herstellen würden. Die Ausführung des Versuches ergab, dass bei dem ziemlich complicirt verlaufenden Process constant ein Körper auftritt, dessen Eigenschaften aufforderten, denselben zunächst näher zu studiren. — Die Darstellung desselben ist folgende.

In eine concentrirte Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser wird krystallisirtes übermangansaures Kali in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln eingetragen, nachdem vorher die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt wurde. Man lässt dabei ungefähr gleiche Gewichtstheile Gallussäure und übermangansaures Kali auf einander einwirken. — Die erhaltene, gelbroth gefärbte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei eine gelb gefärbte Substanz ungelöst bleibt, welche von der rothen Lösung durch Filtriren getrennt und auf dem Filter ausgewaschen wird. Die erhaltene Menge beträgt auf 100 Grm. Gallussäure ungefähr 2 Grm.

Behandelt man den auf dem Filter bleibenden Rest mit Alkohol, so löst er sich darin fast vollständig zu einer intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeit, welche mit der zweifachen Menge destillirten Wassers versetzt, nach kurzer Zeit einen schön gelb gefärbten, flockigen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus büschelförmig vereinigten Nadeln besteht.

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXII, II. Abth. Juni-Heft.

Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, nochmals in Alkohol gelöst und wieder derselben Behandlung unterzogen. Schliesslich unter der Luftpumpe und dann im Kohlensäurestrome bis zu 160° C. getrocknet, ergab derselbe bei der Analyse, für aus zwei verschiedenen Darstellungen erhaltene Partien (*A* und *B*) eine Zusammensetzung, der am besten die Formel $C_{14} H_{10} O_8$ entspricht.

A	*A* No. 1	*A* No. 2	*B* No. 1.
Bei 160° getrocknete Substanz	0.4462	0.4466	0.4044
Gefundene Kohlensäure . . .	0.8992	0.8978	0.8168
Gefundenes Wasser	0.1280	0.1288	0.1142

Daraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung für:

	A No. 1	*A* No. 2	*B* No. 1	$C_{14} H_{10} O_8$
Kohlenstoff	54.96	54.83	55.08	54.90
Wasserstoff	3.19	3.20	3.14	3.27

Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindung sind sehr bemerkenswerthe. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, die geringen Mengen, die sich aber darin auflösen, färben die Flüssigkeit deutlich gelb. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Bis zu einer Temperatur von 180° C. erleidet sie noch keine Zersetzung, in einer Eprouvette stark erhitzt, verkohlt sie zum grössten Theil und giebt dabei eine geringe Menge eines aus gelbrothen Nadeln bestehenden Sublimates. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, erleidet sie keine Veränderung, löst sich aber in concentrirter mit rother Farbe und wird bei Zusatz von Wasser wieder, anscheinend unverändert, gefällt.

Besonders auffallend ist das Verhalten dieses Körpers gegen Aetzkali. Giebt man zu der in Wasser suspendirten Substanz etwas verdünnte Aetzkalilösung, so löst sie sich darin augenblicklich mit schön grüner Farbe auf. Diese grüne Lösung geht rasch in eine prächtig blaue über, die aber nicht constant ist, sondern mit der Zeit wieder in Gelb übergeht.

Lässt man auf die in einer zugeschmolzenen Röhre in Wasser suspendirte gelbe Substanz bei Ausschluss von Luft verdünnte Aetzkalilauge einwirken, so bildet sich augenblicklich eine intensiv roth gefärbte Lösung, die auch bei langem Kochen im Wasserbade ihre Farbe nicht ändert. Bricht man die Röhre auf, wobei sich gar kein Gasdruck zeigt, so tritt in dem Maasse, als wieder Luft zutritt, der frühere Farbenwechsel von Grün in Blau und endlich wieder in Gelb auf. Versetzt man eine alkoholische Lösung des gelben Körpers mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali, so bildet sich dessen Kaliumverbindung, als ein gelatinöser, rothbraun gefärbter Nieder-

schlag, der bei Luftabschlnss mit Alkohol ausgewaschen nnd nnter der Luftpnmpe getrocknet, sich in Wasser mit rothgelber Farbe löst, die sich auch beim Schütteln mit Lnft nicht ändert. Setzt man zu dieser gelben Lösung wieder einen Tropfen verdünnter Aetzkalilauge, so tritt wieder der oben beschriebene Farbenwechsel auf. Es ergiebt sich daraus, dass die auf Oxydation beruhende Farbenänderung nur bei Gegenwart von freiem Aetzkali stattfindet. — Eine Probe der gelben Verbindung wnrde mit Aetzkali geschmolzen nnd nach üblicher Behandlnng mit verdünnter Schwefelsäure nnd Ausschütteln mit Aether eine krystallisirende Säure erhalten, die wegen Mangel an Substanz bis jetzt noch nicht weiter nntersucht werden konnte.

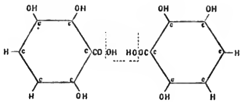
Die oben angeführten Eigenschaften erinnern in mancher Weise an die Rufigallnssäure nnd anch nach obiger Formel steht unser Körper in naher Beziehung zu derselben.

2 Mol. Gallussäure	Neue Substanz	Rufigallussäure
$C_{14}H_{12}O_{10}$	$C_{14}H_{10}O_{8}$	$C_{14}H_{6}O_{8}$.

Demzufolge stellt sich die nene Verbindung dar als ein Condensationsprodukt der Gallnssäure, sie enthält 2 Hydroxylgruppen weniger als 2 Moleküle Gallussäure und 2 Wasserstoffatome mehr als Rnfigallussäure. Man kann sie hiernach als eine Hydrornfigallnssänre betrachten, nud lassen sich die Beziehnngen dieser drei Substanzen dnrch folgende Formeln ausdrücken, in denen die Stellnng der Hydroxylgruppen eine willkürlich angenommen ist:

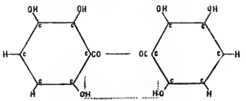
I.

2 Mol. Gallussäure



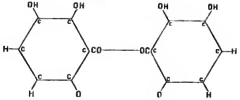
II.

Neue Verbindung



III.

Rufigallussäure



Damit soll aber nicht gesagt sein, dass der Uebergang von I in II ein directer ist.

Nach dieser Auffassung dürften unsere neue Verbindung und die Rufigallussäure durch Oxydation resp. Reduction aus einander erhalten werden können. Unsere Substanz erinnert theils durch ihre Farbenreactionen, theils durch die Art ihrer Bildung an jene Verbindungen, die von Baeyer[1]) entdeckt und als Phtaleïne bezeichnet wurden, andererseits an das Pheno-Chinon von Wichelhaus[2]) und das Purpuro-Gallin von Wichelhaus und Girard[3]).

Die genannten Forscher haben am entsprechenden Orte darauf hingewiesen, dass auch manche in den Pflanzen vorkommende Farbstoffe und deren Wechsel mit der Bildung solcher Verbindungen im Zusammenhange stehen mögen. Dasselbe lässt sich auch hier bemerken, da die Gallussäure eine in den Pflanzen so verbreitete Substanz ist und es nur einer Oxydation derselben bedarf, um unseren in alkalischen Lösungen so begierig Sauerstoff absorbirenden und dabei in seiner Farbe so leicht veränderlichen Körper hervorzurufen.

Der Zweck unserer vorläufigen Mittheilung ist, uns das weitere Studium dieses Körpers, sowie jenes der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf der Gallussäure ähnliche aromatische Säuren, vorzubehalten.

37. E. Salkowski: Ueber die Quelle des Indicans im Harn der Fleischfresser.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem Kühne auf die Entstehung von Indol bei der Pankreasverdauung hingewiesen, Nencki den directen Nachweis dafür geführt und M. Jaffé gezeigt hatte, dass die Indicanausscheidung durch künst-

[1]) Diese Berichte IV, 457 u. 662.
[2]) Daselbst V, 248.
[3]) Daselbst V, 846.

liche Einführung von Indol, sowie durch mechanische Zurückhaltung des Darminhaltes gesteigert werde, liegt es sehr nahe, als die Quelle des normalen Indicangehaltes des Harns das normal bei der Pankreasverdauung gebildete Indol anzusehen. Diese Anschauung, zuerst von Jaffé ausgesprochen, ist jetzt wohl die allgemein herrschende geworden. Nach Nencki liefern die verschiedenen Eiweisskörper bei der Pankreasverdauung verschiedene Mengen Indol; diese Unterschiede müssten sich in dem Indicangehalt des Harns ausdrücken, wenn man ein Thier mit gleichen Mengen verschiedener Eiweisskörper fütterte. Traf diese Voraussetzung in der That zu, so lag darin meiner Ansicht nach eine weitere wesentliche Stütze für die Annahme der Indicanbildung aus Indol auch unter normalen Verhältnissen. Ich habe diese Frage in Gemeinschaft mit Herrn Weiss aus Padua untersucht. Die Indicanbestimmung geschah zum Theil nach der Methode von M. Jaffé, zum Theil nach einem abgekürzten, von mir ersonnenen Verfahren, das an einem anderen Orte (Virchow's Archiv) näher publicirt werden soll. An vielen Tagen habe ich Parallelbestimmungen ausgeführt.

Der dem Versuch unterworfene Hund schied bei völliger Entziehung der Nahrung am 2. bis 5. Hungertage 10 bis 11 Grm. Harnstoff und 4 bis 5 Milligr. Indigo aus. Die Fütterung mit Gelatine an den 3 darauf folgenden Tagen (pro Tag 150 Grm.) steigerte seine Harnstoffausscheidung auf 52 Grm. pro Tag, während die Indigoausscheidung noch mehr sank, etwa 3 Milligr. betrug. Hier war die hohe Harnstoffausscheidung also von einer geringfügigen Indigoausscheidung begleitet, offenbar, weil es an Material dafür mangelte. In der That bildet sich ja nach Nencki aus Leim kein Indol. Bei der Fütterung mit etwa 600 Grm. ausgewaschenem Blutfibrin an 3 Tagen (mit 10 Grm. Fleischextract ebenso wie beim Leim), das der Hund mit Gier frass, erhob sich die Indigoausscheidung auf 16—17 Milligr. pro Tag bei einer Harnstoffzahl von circ 42 Grm. Die Unterschiede zwischen Leim und Fibrin sind schlagend. Bei der darauf folgenden Fleischfütterung mit 600 Grm. war die Harnstoffausscheidung fast dieselbe, die Indigomenge noch grösser. Wahrscheinlich würden die Unterschiede noch weit auffallender sein, wenn man die Versuche an Thieren mit unterbundenem Darmkanal anstellte, da im Indican immer nur ein Theil des Indols zu Tage tritt. Trotz der kleinen Mengen, in denen das Indican beim Fleischfresser stets nur auftritt, verdient dasselbe doch eine besondere Beachtung, weil es das einzige, bisher bekannte Spaltprodukt des Eiweiss darstellt, das nicht bis zur Unkenntlichkeit verändert in den Ausscheidungen auftritt. Von den Substanzen, welche als Endpunkt des Stoffwechsels den Körper verlassen, ist das Indican die einzige, die einen bestimmten Schluss auf den primären Spaltungsprocess zulässt, während bei den Hauptpro-

dukten des Stoffwechsels, Harnstoff u. s. w. eine bestimmte Beziehung zur primären Spaltung nicht mehr denkbar ist. Zahlreiche neuere Untersuchungen, vor Allem von Kühne, Hüfner und Hoppe-Seyler machen es immer wahrscheinlicher, dass ein grosser Theil des Eiweiss im lebenden Körper ganz in derselben Richtung zerfällt, wie bei der Fäulniss — beide Processe identisch sind. Es giebt kaum ein beredteres Zeugniss für die Richtigkeit dieser Anschauung, wie das Auftreten von Indican beim Hunger. Hier ist es das Körpereiweiss, das unter Indolbildung zerfällt durch die Fermente der Gewebe, ganz unabhängig von der Pankreasverdauung, und doch in derselben Richtung. Die Versuche werden mit anderen Albuminsubstanzen fortgesetzt.

---

38. E. Salkowski: Ueber das Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper; Abhängigkeit der Wirkung von der Constitution.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. Januar.)

Ich erlaube mir, in Folgendem die Resultate von Versuchen mitzutheilen, die ausführlicher in Virchow's Archiv erscheinen:

1. Die Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) und Amylschwefelsäure passiren den Körper ohne Veränderung, sie vermehren die Schwefelsäure des Harns nicht.

2. Die Sulfäthylsäure — Aethylsulfosäure ($C_2 H_5 . SO_3 H$) erscheint zum grössten Theil unverändert im Harn; sie vermehrt die Schwefelsäure des Harns nur unbedeutend. Dies gilt sowohl von der durch Oxydation aus Mercaptan u. s. w., wie der aus Jodäthyl und schwefligsauren Alkalien dargestellten Säure.

3. Die Isäthionsäure zersetzt sich in viel stärkerem Grade, sie vermehrt die $SO_4 H_2$ des Harns ansehnlich, namentlich bei Pflanzenfressern, weniger beim Fleischfresser; ein Theil erscheint unverändert im Harn. Die Zersetzung erfolgt sowohl bei Einführung unter die Haut, wie in den Magen und Darm. Nur in letzterem Fall aber bildet sich gleichzeitig unterschweflige Säure und zwar in ansehnlicher Menge. Die Bildung dieser Säure tritt auch nur beim Pflanzenfresser ein.

4. Das Verhalten der Amidoisäthionsäure — Taurin — ist bereits früher besprochen.

5. Die Uramidoisäthionsäure wird, Kaninchen in den Magen gebracht, auch von diesen unverändert ausgeschieden.

6. Die Disulfätholsäure erscheint unverändert im Harn, höchstens eine sehr kleine Menge Schwefelsäure liefernd.

Alle diese Säuren äussern keine toxische Wirkung. Die schwefelhaltigen Substanzen mit 1 Atom S im Mol. sind ungiftig, wenn der Schwefel mit einer oder beiden Affinitäten an Sauerstoff gebunden ist.

Ich führe noch zwei Analysen an.

Das isäthionsaure Natron, bisher nicht beschrieben, krystallisirt wasserfrei; gut abgepresst, verliert es über SO_4H_2 nur wenig hygroskopisches Wasser, dann nichts bei 120°. 0.4425 Grm. gab 0.2145 $NaSO_4$ = 15.70 pCt. Na. Die Formel des wasserfreien Salzes erfordert 15.54 pCt.

Das disulfätholsaure Natron enthält 3 H_2O.

0.649 Grm. abgepresstes Salz verlor bei 210—115° 0.127 H_2O = 19.5 pCt. (erfordert 18.75).

0.200 des wasserfreien Salzes gab 0.123 $NaSO_4$ = 19.9 pCt. Na.

0.3145 - - - - 0.6622 $BaSO_4$ = 27.1 pCt. S.

Die Formel erfordert 19.7 pCt. Na und 27.3 pCt. S.

Husemann giebt den Wassergehalt zu $2\frac{1}{2}$ H_2O an, doch führen seine Zahlen nicht zu diesem Werth.

Weitere Mittheilungen sollen in einer der nächsten Nummern dieser Berichte folgen.

---

39. Richard Meyer: Vorläufige Mittheilung über die Bildung von Anilinschwarz.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Absicht zu versuchen, ob es möglich sei, Permanganate organischer Basen darzustellen, prüfte ich das Verhalten von Salzen des Anilins gegen eine Lösung von $KMnO_4$. Ich erhielt unter Reduction des Reagens einen dunkel gefärbten Niederschlag, dessen Eigenschaften vermuthen liessen, dass er Anilinschwarz sei. Um die Ausscheidung von Manganoxyden zu vermeiden, operirte ich in der Folge in stark sauren Lösungen; und obwohl ich fand, dass salzsaures und schwefelsaures Anilin sich augenscheinlich ganz gleich verhalten, so gab ich zur Darstellung des Körpers dem letzteren Salze den Vorzug, da in salzsaurer Lösung in Folge einer Chlorentwickelung leicht neben dem eigentlichen Reactionsprodukte chlorirte Verbindungen entstehen könnten, deren Auftreten die Einfachheit des Processes trüben müsste.

Aus reinem Anilin, welches vollständig zwischen 182—183° überging, wurde daher eine ziemlich concentrirte Sulfatlösung bereitet, und diese dann noch mit einem bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt. Eine gleichfalls nahezu concentrirte Lösung von $KMnO_4$ erzeugte in derselben einen tief olivgrünen, fast schwarzen

Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen durch Alkalien in das bekannte Blauschwarz übergeführt wird. — Beim Waschen des ursprünglichen Niederschlages fand sich übrigens, dass die Schwefelsäure auf diese Weise aus ihm nur schwer zu entfernen ist. Immer und immer gab das Waschwasser noch eine ganz schwache Reaction mit $BaCl_2$ und als das Waschen endlich unterbrochen wurde, gab der Körper an kochendes Wasser sehr merkliche nnd an Sodalösung reichliche Mengen Schwefelsäure ab. Dieses Verhalten scheint darauf zu deuten, dass der olivgrüne Körper ein Sulfat ist, welches aber schon durch andauerndes Waschen mit Wasser allmälig zersetzt wird. Es steht in einer gewissen Beziehung zu der Erfahrung, dass man nöthigenfalls bei der Entwickelung des Anilinschwarz auf der Baumwollfaser das übliche alkalische Bad auch durch eine andauernde Wäsche mit blossem Wasser ersetzen kann, um das zunächst erhaltene Grünschwarz in Blauschwarz überzuführen.

Zu den mitgetheilten Reactionen, welche den erhaltenen Körper wohl ziemlich sicher als Anilinschwarz charakterisiren, habe ich noch hinzuzufügen, dass er auch die den Kattundruckern bekannte Reaction Camille Köchlin's giebt: Uebergang des Schwarz in ein blasses Rothbraun durch energische Einwirkung von Chlorkalklösung. Der ans der sauren Lösung gefällte und gewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schwarzes, noch immer grünstichiges, amorphes Pulver, in dem sich, wie zu erwarten, reichlich Stickstoff nachweisen liess. Beim Erwärmen bläht es sich unter Ausstossung strenger, aromatisch riechender Dämpfe auf und bildet dann eine blasige, glänzende Kohle, welche nur langsam und ohne Flamme, zuletzt aber vollständig und ohne Rückstand verbrennt.

Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig lassen den Körper ungelöst, färben sich aber mehr oder weniger olivfarbig. Das Auftreten violetter Farbentöne habe ich nirgends beobachtet.

Concentrirte Schwefelsänre löst ihn leicht mit tief blauschwarzer Farbe. Die Lösung verträgt gelindes Erwärmen; bei stärkerem Erhitzen giebt sie aber SO_2 aus und nimmt eine schmutzig braune Farbe an. Giesst man die schwefelsaure Lösung des Anilinschwarz in Wasser, so erhält man augenscheinlich den ursprünglichen Körper als flockigen, olivschwarzen Niederschlag wieder gefällt.

Von verschiedenen Versuchen, das Schwarz zu reduciren, welche ich mit zum Theil noch unbestimmtem Erfolge angestellt habe, seien hier nur die folgenden erwähnt:

Zinn und Salzsäure verwandelt bei längerer Einwirkung das Schwarz in Braun; doch scheint der nascirende Wasserstoff hierbei nicht wesentlich zu sein, da saure Zinnchlorürlösung eine ähnliche, vielleicht dieselbe Wirkung ausübt. Der Versuch ergab, dass das auf Kattun fixirte Anilinschwarz dasselbe Verhalten zeigt. — Schwefel-

wasserstoff scheint in sauren Flüssigkeiten nicht einzuwirken, in alkalischen Flüssigkeiten dagegen verändert er die schwarze Farbe des Niederschlags in Gelbbraun.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, erhielt ich leider etwas verspätet Kenntniss von den Versuchen der HH. Coquillion[1]) und Goppelsröder[2]), welche übereinstimmend angeben, Anilinschwarz bei der Electrolyse der Anilinsalze erhalten zu haben. Dies veranlasst mich, schon jetzt auch meine Versuche mitzutheilen. Ich beabsichtige, dieselben fortzusetzen und werde zunächst meine Bemühungen darauf zu richten haben, das Anilinschwarz im Zustande der Reinheit zu erhalten, um dann durch Analyse und die Darstellung von Derivaten die Feststellung seiner Formel und chemischen Natur zu erstreben. Ob das von mir erhaltene Anilinschwarz mit dem electrolytischen Schwarz der HH. Coquillion und Goppelsröder identisch ist, darüber werden gleichfalls weitere Untersuchungen zu entscheiden haben.

---

40. J. Tscherniak: Ueber die Einwirkung des Chlorkalks auf die Amine.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Absicht, die Constitution des Dichloräthylamins, dessen Bereitung nach Wurtz Schwierigkeiten bietet, studiren zu können, habe ich schon lange eine bequeme Methode zur Darstellung dieses interessanten Körpers gesucht. Diese Methode bot sich mir endlich in der Einwirkung des Chlorkalks auf das salzsaure Aethylamin, aber erst nachdem die Schwierigkeiten überwunden wurden, die sich bei der Untersuchung des Rohprodukts zeigten. Es mögen daher im Folgenden einige Beobachtungen mitgetheilt werden, die über die Natur und die Zersetzung der Rohprodukte verschiedener Darstellungen gemacht wurden. Sie sind weit davon entfernt erschöpfender Natur zu sein, aber es ergiebt sich schon aus ihnen der Weg, den man zur Darstellung des Dichloräthylamins einschlagen musste.

Einwirkung des Chlorkalks auf salzsaures Aethylamin.

Die Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf das salzsaure Aethylamin variiren je nach der Menge des angewandten Chlorkalks[3]). Ist dieselbe zur Umwandlung in Dichloräthylamin nicht hinreichend,

[1]) Compt. rend. 81, 408.

[2]) Compt. rend. 81, 944.

[3]) Zahlreiche Analysen zeigten, dass der Chlorgehalt mit der relativen Menge des Chlorkalks regelmässig steigt.

(4 — 5 Theile Chlorkalk auf 1 Theil Chlorhydrat), so erhält man ein Oel von sehr unbeständigem Charakter, dessen Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur anfängt. Lässt man das gewaschene und getrocknete Produkt einige Tage stehen, so durchsetzt es sich vollkommen mit einer schönen Krystallisation des Salzgemenges einer oder mehrerer organischer Basen. Die Zersetzung lässt sich bei der Annahme, das Oel enthalte unterchlorigsaures Aethylamin, durch das bekannte Verhalten der Hypochlorite erklären, die in der Kälte allmälig unter Bildung von Chlorat und Chlormetall zerfallen. Das unterchlorigsaure Aethylamin müsste dabei, wie folgende Gleichung zeigt, ein Gemenge von salzsaurem und chlorsaurem Aethylamin geben:

$$3 C_2 H_5 NH_2 ClOH = 2 C_2 H_5 NH_2 HCl + C_2 H_5 NH_2 HClO_3.$$

Aber diese Erklärung ist nur theilweise zulässig, denn der Chlorgehalt der bei 120° getrockneten Krystalle ist ein viel bedeutenderer, als sich nach der oben gegebenen Formel berechnet, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0.2227 Gr. Substanz gaben 0.3703 AgCl

$NH_2 C_2 H_5 ClOH$ Ber. 36.41 pCt. Cl Gef. 41.11 pCt. Cl.

Es muss daher eine sehr bedeutende Quantität eines ausserhalb dieser Reaction entstandenen Chlorhydrats beigemengt sein[1]).

Erwärmt man das Rohprodukt am Rückflusskühler, so ist die Zersetzung sehr rasch und energisch und kann selbst explosionsartige Heftigkeit erreichen, wenn man nicht Sorge trägt, von Zeit zu Zeit den Kolben in kaltes Wasser zu tauchen.

Als die Zersetzung durch Abkühlung unterbrochen wurde, hatte sich das Produkt in zwei Schichten gespalten, von denen die obere allmälig erstarrte. Sie wurde durch Behandlung mit Wasser von der untern Oelschicht getrennt und die Lösung im Wasserbade zu Trockne abgedampft. Die schön krystallisirende Masse wurde bei 120° getrocknet und das Chlor darin bestimmt.

---

[1]) Ob dieses Chlorhydrat nur Aethylamin enthält oder auch eine andere Basa kann ich bis jetzt noch nicht bestimmt entscheiden. Bei der Destillation des Salzes mit CaO und Condensation der entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung, geht ein Produkt über, das, nach vollständiger Entwässerung, bei der Rectification bei 18° zu sieden anfängt (Siedepunkt des Aethylamins), das Thermometer steigt aber rasch auf 25° und der grösste Theil der Base geht von 25 — 35° über. Es ist daher möglich, dass hier ein Zersetzungsprodukt des Monochloräthylamins vorliegt, nach folgender Gleichung entstanden:

$$CH_3 - CH_2 - N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl} = CH_3 - CH = NH - HCl.$$

Ich habe das Chlorhydrat sowie das Chloroplatinat mehrmals analysirt und Zahlen gefunden, die sehr gut mit dieser Hypothese stimmen, da aber die Zusammensetzungsdifferenz zwischen den Derivaten der vermutheten Base und denen des Aethylamins nicht sehr bedeutend ist, so kann ich noch nichts Bestimmtes behaupten, bevor es mir nicht gelungen ist, das Monochloräthylamin zu isoliren und seine Zersetzung für sich zu studiren.

0.3010 Substanz gaben 0.4528 AgCl, entsprechend 37.20 pCt. Cl, was dem berechneten Chlorgehalt eines Gemenges von Chlorhydrat und Chlorat schon näher kommt.

Ich hoffte Anfangs dieses Verhalten des Rohprodukts zur Reindarstellung des Dichloräthylamins benutzen zu können, da letzteres an und für sich unzersetzt destillirbar ist, aber ich konnte mich bald überzeugen, dass unter diesen Umständen auch das Dichloräthylamin in die Zersetzung mitgerissen wird, da, ausser der gewöhnlichen, oben besprochenen Zersetzung der Hypochlorite, hier durch die höhere Temperatur begünstigt, eine complicirtere Reaction eintritt, die übrigens auch für andere Hypochlorite beobachtet wurde, die durch folgendes Schema veranschaulicht werden kann:

$$2NH_2C_2H_5ClOH = N_2 + Cl_2 + 2H_2O + 2C_2H_6$$

Das freigewordene Chlor wirkt dann zerstörend auf das Dichloräthylamin.

Wird das Rohprodukt rasch destillirt, so geht es zum grössten Theil zwischen 75 und 95° über, indem sich in allen Fractionen Krystalle abscheiden.

Die niedriger siedenden Fractionen scheinen Gemenge in wechselnden Verhältnissen von Chloroform[1]) und Dichloräthylamin zu sein, wie folgende Analysen zeigen.

0.3630 Grm. Substanz von der Fraction 65—72° gaben 1.0150 AgCl, entsprechend 69.30 pCt. Cl, was auf ein Gemenge von 55.95 pCt. $CHCl_3$ und 44.05 Dichloräthylamin schiessen lässt.

0.2944 Substanz von der Fraction 72—78° gaben 0.7956 AgCl, entsprechend 66.81 pCt. Cl, was auf ein Gemenge von 31.71 Chloroform und 68.29 Dichloräthylamin hinweist.

Um mich zu überzeugen, dass die analysirten Fractionen wirklich Gemenge sind von Dichloräthylamin und Chloroform, und dass in ihnen nicht etwa Monochloräthylamin dem Chloroform beigemengt sei, wurde ein sehr einfacher Weg eingeschlagen, der aber doch entscheidende Resultate gegeben hat. Es wurde das spec. Gewicht der beiden Flüssigkeiten bei 15° bestimmt, wobei die Zahlen 1.3532 und 1.2889 gefunden.

Da nun das spec. Gewicht des Chloroforms bekannt ist, so lässt sich aus den gefundenen Zahlen das spec. Gewicht des Dichloräthylamins berechnen. Es werden die Zahlen 1.214 und 1.216 erhalten, während 1.230 bei 15° beobachtet wurde. Wie man sieht ist die Uebereinstimmung eine fast vollkommene. Nimmt man dagegen an, die Flüssigkeiten seien Gemenge von Monochloräthylamin und Chloroform, so erhält man für das spec. Gewicht des ersteren Zahlen, die

[1]) Das Chloroform konnte mit grosser Schärfe durch die vortreffliche Hofmann'sche Carbylaminreaction nachgewiesen werden.

nnter sich nicht übereinstimmen (1.25 und 1.312) und auch sehr unwahrscheinlich sind, weil das Monochloräthylamin dann ein grösseres spec. Gewicht hätte als das Dichloräthylamin.

Die Entstehung des Chloroform lässt sich sehr leicht durch folgende Reactionen erklären:

$$5 C_2 H_5 N Cl_2 = 3 C_2 H_5 NH_2 + 2 C_2 Cl_3 H_2 N Cl_2$$

$$CCl_3 H_2 N Cl_2 = CCl_3 H + CNCl + HCl$$

Ich habe das Chlorcyan zwar nicht direkt nachgewiesen, aber ich beobachtete immer, beim Uebergang der niedriger siedenden Fractionen, die Entwickelung eines Gases, das ganz den stehenden Geruch des Chlorcyans zeigte, während im Kölbchen ein krystallinischer Rückstand von salzsaurem Aethylamin hinterblieb.

Den mitgetheilten Beobachtungen zufolge muss also das Rohprodnkt der Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Aethylamin als ein Gemenge von nnterchlorigsaurem Aethylamin und Dichloräthylamin betrachtet werden, dem etwas Chloroform beigemischt ist. Ob es noch andere Produkte enthält, deren Gegenwart sehr wahrscheinlich ist, wie niedriger nnd höher gechlorte Aethylamine, muss vorläufig noch dahingestellt werden.

Darstellnng von Dichloräthylamin.

100 Gr. $NH_2 C_2 H_5 HCl$ werden in Portionen von je 25 Gr. mit 250 Gr. Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2—3 Liter Inhalt vermischt, wobei bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet. Der Kolben wird mit einem Liebig'schen Kühler verbunden nnd aus demselben so lange destillirt als noch Oeltropfen übergehen[1]). Das Produkt der 4 ersten Destillationen wird von neuem mit 250 Gr. Chlorkalk destillirt. Das Destillat, dessen Menge der des angewandten Aethylaminsalzes ziemlich gleich kommt, wird mit $H_2 O$ gewaschen und mit seinem gleichen Volumen 50 pCt. $H_2 SO_4$ während einiger Zeit geschüttelt. Die klare Oelschicht wird von der trüb gewordenen Schwefelsäure abgehoben, mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen, dann mit reinem Wasser, über $CaCl_2$ getrocknet und fractionnirt[2]). Schon bei der ersten Destillation geht ein grosser Theil von 86—90° über, durch wiederholte Destillation lässt sich daraus ein sehr bedeutendes Quantum einer bei 88—89° siedenden Flüssigkeit isoliren, die sich bei der Analyse als vollkommen reines Dichloräthylamin erweist.

[1]) Enthält das salzsaure Aethylamin viel Salmiak, so wird die Operation wegen des starken Schäumens der Masse sehr lästig. Es muss dann der Kolben oft geschüttelt werden, um ein Uebersteigen der Masse zu verhindern.

[2]) Scheiden sich bei der Destillation Krystalle aus, so thut man zweckmässig, die verschiedenen Destillate einige Tage stehen zu lassen, dann die Krystalle zu trennen nnd mit der Fractionnirung fortzufahren.

Auf diese Weise lässt sich chemisch reines Dichloräthylamin (schon die bei 86—90° siedende Fraction kann als solches betrachtet werden) mit der grössten Leichtigkeit pfundweise bereiten. Ich habe die Produkte verschiedener Darstellungen mehreren Analysen unterworfen und theile die Resultate einiger derselben mit:

0.2631 Substanz gaben 0.2021 CO_2 und 0.0975 H_2O
0.3892 Substanz gaben 0.9771 AgCl
0.3524 Substanz gaben 0.8910 AgCl.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_2	24	21.05	20.95	—	—
H_5	5	4.38	4.15	—	—
Cl_2	71	62.28	—	62.06	62.21
N	14	12.28	—	—	—
	114				

Ich habe der vortrefflichen Beschreibung, die uns Wurtz[1]) von Dichloräthylamin gegeben hat, nur wenig beizufügen.

Das Dichloräthylamin stellt ein klares, goldgelbes Oel dar von starkem Lichtbrechungsvermögen und höchst stechendem Geruch, der zugleich an Chlorpicrin und unterchlorige Säure erinnert. Die gelbe Farbe ist ihm eigenthümlich und kann nicht durch Schütteln mit Quecksilber oder durch Behandlung mit Alkalien entzogen werden. Es siedet constant bei 88—89° unter 762^{mm} Druck. Das specifische Gewicht ist 1.2300 bei 15° und 1.2397 bei 5°, mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen. Bei —30° erfährt es bedeutende Contraction, ohne indessen zu erstarren.

Vollkommen reines Dichloräthylamin lässt sich beliebig lange ohne alle Zersetzung aufbewahren. Die von Wurtz bemerkte Abscheidung von Krystallen konnte ich nur an unreinem Produkt beobachten.

Constutution des Dichloräthylamins.

Seitdem Wurtz in seiner klassischen Arbeit über die zusammengesetzten Ammoniake die Produkte der Einwirkung der Halogene auf Methyl und Aethylamin kennen gelehrt hat, hat sich noch keine Ansicht über die Natur derselben allgemeine Geltung verschaffen können. Wurtz[2]) selbst spricht sich dahin aus, im Dichloräthylamin, als im Typus dieser Verbindungen, habe das Chlor den basischen Wasserstoff der Amine ersetzt, wodurch er die neutrale Natur des Körpers erklärt. Erlenmeyer[3]) betrachtet den Körper als Analogon des Acetamids und giebt ihm die Formel $CH_3 - CCl_2 - NH_2$. Er

[1]) A. Wurtz, Compt. rend. 11, 810.
[2]) A. Wurtz, loc. cit.
[3]) E. Erlenmeyer, Lehrb. 1, 289.

sieht in der Reaction des Dichloräthylamins mit Kalilauge, wobei hauptsächlich Essigsäure und Ammoniak gebildet werden, den besten Beweis für die gegebene Formel. Kekulé[1]) vergleicht das Dichloräthylamin mit dem Jodstickstoff und betrachtet es als Additionsprodukt[2]).

Ladenburg[3]) schliesst daraus, das bei der Einwirkung von Kalilauge auf Dichloräthylamin neben Essigsäure und Ammoniak auch einige Nebenprodukte entstehen, dass die Chloratome eine unsymmetrische Lage haben. Endlich vertritt wieder V. Meyer[4]) die Wurtz'sche Ansicht und erklärt die Einwirkung des Kalis auf das Dichloräthylamin durch die Annahme das Letztere spalte sich dabei in Salzsäure und Acetonitril.

Bei Gegenwart so verschiedener Ansichten musste das Experiment entscheiden. Ich habe daher die Einwirkung vieler Substanzen auf das Dichloräthylamin untersucht[5]), worüber ich später ausführlich berichten werde, aber erst das Zinkäthyl gab mir ein entscheidendes Resultat, das über die Natur des Dichloräthylamins und der zahlreichen Körperklasse, deren Repräsentant es ist, keinen Zweifel mehr lässt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthylamin.

Die beiden Körper reagiren auf einander unter Explosion. Es musste daher zum Verdünnen mit Aether Zuflucht genommen werden.

1 Mol. Zinkäthyl (28 Grm.) wurde mit dem gleichen Vol. absol. Aether verdünnt, das Kölbchen in dem sich das Gemisch befand mit Rückflusskühler versehen und das ebenfalls mit Aether verdünnte Dichloräthylamin (1 Molekül = 22 Grm.) allmälig und unter guter Kühlung hinzugegeben. Jeder Tropfen bewirkte heftiges Zischen und Aufkochen des Aethers. Nachdem die Reaction beendigt war, wurde

[1]) A. Kekulé, Lehrb. 1, 460.

[2]) Bei der Einwirkung von Brom auf Aethylamin scheint in der That unter gewissen Umständen ein Additionsprodukt von sehr unbeständigem Charakter zu entstehen, wie man aus dem Vergleich der Resultate der folgenden 2 Versuche schliessen kann:

a) 12 Grm. Brom wurden in 360 Grm. Wasser gelöst, mit einer verdünnten Lösung von 6 Grm. Aethylamin versetzt und destillirt. Mit den ersten Wasserdämpfen ging etwa 1 Grm. eines ziemlich beständigen, stechend riechenden, gelblichen Liquidums über.

b) 5 Grm. Brom wurden in etwa 15 Grm. wässeriger KBr Lösung gelöst und 6 Grm. 50 pCt. Aethylaminlösung bei guter Eiskühlung allmählig hinzugegeben. Es fiel in sehr beträchtlicher Menge ein gelbes Oel nieder, das sich, sobald es von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde und die Temperatur etwas gestiegen war, unter beträchtlicher Erwärmung und stürmischer HBr-Entwickelung zersetzte, während ein krystallinischer Körper im Rückstande blieb.

[3]) Ladenburg, N. Handwörterbuch d. Ch. 1, 119.

[4]) V. Meyer, diese Ber. VIII, 1078.

[5]) Ueber die bis jetzt beobachteten Reactionen des Dichloräthylamins siehe A. Baeyer, Ann. 107, 257. Wilm, diese Ber. III, 427.

die ätherische Lösung, die nur wenig feste Substanz ausgeschieden hatte, aus dem Wasserbade destillirt bis die Masse zu schäumen anfing. Die Destillation wurde dann unterbrochen und der syrupöse Rückstand unter guter Kühlung mit Wasser versetzt, wobei, unter Aufschäumen, Gasentwickelung stattfand. Die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde vom reichlich ausgeschiedenem Zinkoxychlorid durch Filtration getrennt und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abzulaufen begann. Das merkwürdigerweise vollkommen zinkfreie Filtrat wurde nach Neutralisation mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volum eingeengt und nach Zusatz der berechneten Menge Aetzkali aus dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit über von stark ammoniakalischem Geruch. Bei der Rectification mit Thermometer fing das Produkt schon unter 30° zu sieden an, die Hauptmenge ging jedoch von 45—65° über. Da man nicht hoffen konnte, das hier vermuthlich vorliegende Gemenge von Aethylamin und Triäthylamin durch fractionirte Destillation trennen zu können, wurde folgender Weg zur Isolirung des Triäthylamins eingeschlagen. 1.2 Grm. der Flüssigkeit (im Ganzen wurden ungefähr 8 Grm. erhalten) wurden mit HCl genau neutralisirt, die Lösung zur Trockne abgedampft, das resultirende Chlorhydrat in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von etwa 2 Grm. $PtCl_4$ versetzt. Es fiel in reichlicher Menge ein gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, in dem, nach vollständigem Auswaschen mit absol. Alkohol und Trocknen bei 100°, der Platingehalt des Aethylaminplatinchlorids gefunden wurde.

0.2299 Substanz gaben 0.0902 metallisches Platin.

$(NH_2C_2H_5HCl)_2PtCl_4$ Ber. 39.34 pCt. Pt Gef. 39.23.

Das alkoholische Filtrat wurde im Wasserbad auf ein kleines Volum eingedampft, es schieden sich hierbei kleine, orangerothe Kryställchen ab, die an der Pumpe von der anhängenden Mutterlauge möglichst vollständig abgesaugt und bei 100° getrocknet wurden. Es wurden so 0.6 Grm. eines hygroskopischen Platindoppelsalzes erhalten, dessen Analysen es unzweifelhaft als Triäthylaminplatinchlorid hinstellen.

0.1580 Grm. Subst. gaben 0.0515 Platin,

0.1414 Grm. Subst. gaben 0.0463 Platin,

0.1502 Grm. Subst. gaben 0.1272 CO_2 und 0.0764 H_2O.

Berechnet für $[N(C_2H_5)_3HCl]_2PtCl_4$.			Gefunden.		
C_{12}	144	23.42	23.10	—	—
H_{32}	32	5.20	5.65	—	—
Pt	197.88	32.18	—	32.59	32.73
Cl_6	213	34.64	—	—	—
N_2	28	4.56	—	—	—
		100.			

Ein Dichloräthylamin aus dem, durch Ersetzung zweier Chloratome durch 2 Aethylgruppen, Triäthylamin hervorgegangen ist, kann das Chlor nicht anders als in Verbindung mit Stickstoff gehalten haben. Das Triäthylamin muss nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$N\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\\Cl\end{matrix} + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + ZnCl_2.$$

Was die Entstehung des Aethylamins anbetrifft, so erklärt sie sich aus der nun bekannten Constitution des Dichloräthylamins. Die Chloratome besitzen durch ihre eigenthümliche Lage, ein dem des freien Chlors ähnliches Substitutionsvermögen, eine Eigenschaft, die, so viel mir bekannt ist, von keinem andern organischen Chlorsubstitutionsprodukt getheilt wird. In Berührung mit vielen wasserstoffhaltigen organischen Substanzen, wie Essigsäure, Aether u. a., tauscht der Körper, bei mehr oder minder hoher Temperatur, mit der grössten Leichtigkeit sein Chlor gegen Wasserstoff aus und regenerirt seine Muttersubstanz, Aethylamin[1]).

In vielen Beziehungen bietet das Dichloräthylamin die grösste Analogie mit dem essigsauren Chlor Schützenbergers. Hier wie dort ist das Chlor extraradical, d. h. mit dem Kohlenstoff nicht direct gebunden, sondern durch Vermittelung eines negativen Atoms. In beiden Fällen resultiren Eigenthümlichkeiten, die sonst schwer erklärbar sein würden.

Die Feststellung der Constitution des Dichloräthylamins und die Möglichkeit, die sich durch die mitgetheilte Methode bietet, grössere Mengen dieses interessanten Körpers und seiner Homologen darzustellen, eröffnen ein weites Feld für synthetische Unternehmungen, von denen zunächst der Uebergang zu den Nitrosokörpern der Fettreihe zu erstreben sein wird. Wenn ich im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen Thatsachen von Interesse beobachte, werde ich die Ehre haben, sie der Gesellschaft mitzutheilen.

A. Wurtz's Laboratorium, Paris, 29. Januar 1876.

[1]) Uebrigens erinnere ich auch daran, dass die Reactionen des Zinkäthyl, soweit sie bis jetzt beobachtet wurden, niemals so glatt verlaufen als man nach den einfachen Gleichungen vermuthen sollte. Hier speciell ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Zinkäthyl directer Addition an das Triäthylamin fähig ist, und dass das Aethylamin aus der Einwirkung des Wassers auf dieses Additionsprodukt hervorgegangen ist, eine Vermuthung, die leicht durch den Versuch geprüft werden kann.

41. Leo Liebermann: Beitrag zur forensischen Untersuchung auf Alkaloïde.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Bis jetzt sind in der Literatur nur wenige Fälle von Auftreten eines alkaloïdartigen Körpers, namentlich in faulen Leichentheilen, verzeichnet, der bei forensischen Untersuchungen leicht zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Bence Jones[1]) war der erste, der in thierischen Geweben einen alkaloïdartigen und zwar dem Chinin ähnlichen Körper fand. Am reichsten an dieser Substanz sollen nach seiner Angabe die Nieren sein[2]). Doch schon vor Bence Jones soll, nach einem von H. Hager veröffentlichten Brief des Medicinal-Assessors Marquardt in Stettin, derselbe einen solchen alkaloïdartigen Körper (Septicin) genannt haben[3]).

Später hat Selmi[4]) eine ähnliche Beobachtung gemacht. Er erhielt sowohl aus frischen, als auch aus faulen Leichentheilen, nach dem von Otto modificirten Verfahren von Stas zur Auffindung von Alkaloïden, einige Male einen Körper, der sich gegen Jodjodkaliumlösung, Goldchlorid, Platinchlorid, Nessler's Reagens, Phosphormolybdänsäure ähnlich verhält wie ein Alkaloïd. Selmi hat sich auch überzeugt, dass jene Reactionen weder von Tyrosin, noch von Leucin, Glycin, Kreatin oder Kreatinin herrühren. Angeregt durch Selmi's Mittheilung haben dann auch Rörsch und Fassbender[5]) angegeben, dass sie bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Untersuchung einen alkaloïdähnlichen Körper fanden, der sich gegen die früher genannten Reagentien wie Selmi's Substanz verhielt. Dieser Körper ging (bei der Stas-Otto'schen Methode) sowohl aus sauer, als auch aus alkalischer Lösung in Aether über und wurde aus der ätherischen Lösung von saurem Wasser aufgenommen. Die genannten Autoren sind der Ansicht, dass dieser Körper aus der Leber stamme, denn sie konnten ihn aus frischer Ochsenleber darstellen. Auch wurde er bei Gelegenheit einer Vergiftung mit Leberwurst in derselben gefunden.

Einen alkaloïdartigen Körper, dessen salzsaure und Platinverbindung krystallisirt erhalten wurde, beschreibt W. Schwanert[6]). Der Körper resultirt nach dem vorsichtigen Verdunsten des Aetherauszugs aus alkalischer Lösung als gelbliches, nicht fest werdendes Oel, das

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie u. Pharmacie 1866, S. 348.

[2]) Wie A. Dupré in einer Notiz in diesen Berichten VII, S. 1491 mittheilt, haben Bence Jones und er diesen Körper zuerst aufgefunden und mit dem Namen „animalisches Chinoidin" belegt.

[3]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1875, S. 231.

[4]) Diese Berichte VI, S. 142.

[5]) Diese Berichte VII, S. 1064.

[6]) Diese Berichte VII, S. 1332.

eigenthümlich (an Propylamin erinnernd) riecht, etwas widerlich, aber nicht bitter schmeckt, rothes Lackmuspapier stark bläut, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher aber und vollständig beim Erwärmen verdampft. Diesen Körper, dem die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde gleichfalls zukommen, konnte Schwanert nur aus alkalischer, nicht wie Rörsch und Fassbender auch aus saurer Lösung mit Aether ausschütteln.

Bei der chemischen Untersuchung eines schon ziemlich faulen Magens und einigen Mageninhalts, der mir übergeben wurde, da der Verdacht einer Vergiftung vorlag, traf ich einen Körper an, der in mancher Beziehung sich einem Alkaloïd ähnlich verhielt, jedoch kein solches war. Mit Schwanert's Substanz konnte er jedoch auch nicht identisch sein, da selbe flüchtig ist, meine nicht.

Ich lasse nun die Beschreibung des Versuchs und der erhaltenen Substanz folgen.

Da keine Vermuthung ausgesprochen wurde, welches Gift hier möglicher Weise gefunden werden könnte, musste ich auf sämmtliche häufigeren Gifte Rücksicht nehmen, und so wurde die vorher mit Weinsäure angesäuerte und erst auf Blausäure geprüfte Masse zur Untersuchung auf Alkaloïde nach Stas-Otto's Verfahren benutzt. Der Aetherauszug aus alkalischer Lösung in einem Uhrglase am Wasserbade verdunstet, zeigte während des Verdunstens gelbe, ölige Tropfen, die sich zum Rand hinaufzogen und wieder hinabrannen. Diese Tropfen blieben nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers als harzige, bräunliche Masse zurück, die sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löste. Die Trübung schien beim Erwärmen noch stärker zu werden. Diese Erscheinungen stimmten auffallend mit denjenigen, die man an Coniin beobachtet. Ich habe daher einen Parallelversuch mit reinem Coniin (von Carl Buchner in München) vorgenommen und habe gefunden, dass sich beide Körper gleich verhielten, bis auf den Geruch, der deutlich verschieden war.

Die wässrige Lösung der aus dem Magen gewonnenen Substanz reagirte stark alkalisch, und diese, sowie die mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure aus ihr erzeugte, wässrige Salzlösung, gaben folgende für Alkaloïde überhaupt und für Coniin insbesondere charakteristische Reactionen:

1. Wässrige Tanninlösung: weisse Fällung;
2. Jodjodkaliumlösung: gelbbraune, später dunkelbraune Fällung
3. Chlorwasser: starke, weisse Trübung;
4. Phosphormolybdänsäure: gelbe Fällung;
5. Jodquecksilberkalium: weisse Fällung;
6. Sublimat: weisse Trübung;
7. Concentr. Schwefelsäure: anfangs nichts, bei längerem Stehen schwach röthlich-violette Färbung;

8. Concentr. Salpetersäure: anfangs nichts; nach dem Verdunsten bleibt ein gelblicher Fleck.

Gold- und Platinchlorid gaben sowohl hier, als auch bei reinem Coniin sehr undeutliche Reactionen, vielleicht darum, weil Gold- und Platinchloridlösungen schwer neutral zu erhalten sind.

Die eben angeführten, sowie andere mit negativem Resultat vorgenommene Reactionen, liessen mich alle, oder doch die wichtigsten Alkaloïde, mit Ausnahme des Coniin, ausschliessen. Auch Nicotin konnte der Körper nicht sein, da er eine trübe wässrige Lösung und eine weisse Trübung mit Chlorwasser gab. Gegen Coniin sprach bisher nur der Geruch der Substanz. Es blieb nun zur Entscheidung, ob der Körper Coniin sei oder nicht, nichts übrig, als 1) die Flüchtigkeit zu constatiren, 2) entweder eine Elementaranalyse desselben, oder einen Vergiftungsversuch an einem kleinen Thiere vorzunehmen. Ich entschloss mich, da es mir sicherer schien, zu letzterem.

Um zu constatiren, ob der Körper flüchtig sei, wurde ein Theil des ätherischen Auszugs aus alkalischer Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, das saure Wasser dann mit Kali alkalisch gemacht und in einem kleinen Kolben der Destillation am Wasserbade unterworfen. Es ging jedoch in die Vorlage keine Spur des Körpers über. Ebensowenig konnte bei der Destillation am Oelbade bei 200° C. etwas in die Vorlage gebracht werden und konnte erst durch Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Aether der Körper wieder erhalten werden. Ich will jedoch darauf aufmerksam machen, dass ich reines Coniin, welches so behandelt wurde, wie dies oben für die Substanz aus dem Magen angegeben wurde, auch erst am Oelbade bei 135° C. überdestilliren konnte.

Der Versuch ergab nun mit Evidenz, dass hier kein flüchtiges Alkaloïd, also kein Coniin vorliege. Trotzdem wollte ich noch constatiren, ob der Körper überhaupt giftig sei. Der Rückstand vom verdunsteten aetherischen Auszug wurde mit etwas Weizenmehl zu einem Teig geknetet. Aus diesem Teige wurden Pillen geformt und diese an eine Taube verfüttert. Obwohl die Menge der verwendeten Substanz doch ziemlich ansehnlich war, wohl einige Decigramme betragen haben mochte und auch keine Pille verstreut wurde, blieb die Taube doch ganz gesund und konnte an ihr auch nach längerer Zeit keine Veränderung wahrgenommen werden.

Ich will nun zur Uebersicht die wichtigsten Eigenschaften der von mir gefundenen Substanz anfzählen.

Die Substanz geht sowohl aus alkalischer, als auch (wie ich mich später bei der Untersuchung des Aetherauszugs aus saurer Lösung überzeugt habe) aus saurer Lösung in Aether über. Sie bildet beim Verdunsten des Aethers gelbliche, ölige Tropfen und bleibt schliesslich als bräunlich-gelbe, harzige Masse von eigenthümlichem

Geruch zurück, die sich in Alkohol leicht löst, jedoch aus dieser Lösung nicht krystallisirt. Mit Wasser giebt sie eine trübe Flüssigkeit, die alkalisch reagirt. Sie schmeckt etwas säuerlich, schwach brennend. Sie wird von saurem Wasser aufgenommen, giebt alle Reactionen des Coniins, ist jedoch nicht flüchtig. Soviel bis jetzt festgestellt werden konnte, ist sie nicht giftig. Erwähnen will ich, dass im selben Magen, der diese Substanz enthielt, Spuren von Arsen gefunden wurden.

An dieser Stelle möchte ich noch auf eine Eigenthümlichkeit der Jodreaction des Coniins aufmerksam machen. Eine wässrige Coniinlösung giebt mit Jodjodkaliumlösung am Uhrglase anfangs neben braunen und gelben, deutliche violette Streifen.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

42. J. Kallen: Ueber Helenin und Alantkampher.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In einer früheren Mittheilung (d. B. VI, 1506) hatte ich gezeigt, dass das Helenin Gerhardt's kein reiner Körper sei, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen, von denen ich den einen das Helenin, rein darstellte und nach der Formel $C_6 H_8 O$ zusammengesetzt fand. Weitere Versuche ergaben nun, dass die durch Ausziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen des Auszugs mit Wasser erhaltene Krystalle ausser dem Helenin noch zwei Körper enthält. Den einen, der ebenso wie das Helenin und in sehr geringer Menge vertreten ist, konnte ich bis jetzt nicht vollständig rein erhalten, doch ist derselbe nach den damit angestellten Versuchen unzweifelhaft isomer mit dem Laurinnenkampfer. Ich habe denselben in Folgendem mit dem Namen Alantol bezeichnet.

Den weitaus grössten Theil der Krystallmasse dagegen bildet ein Körper, der nach der Formel $C_{15} H_{20} O_2$ zusammengesetzt und als das Anhydrid einer Säure, der Alantsäure, zu betrachtet ist.

I. Alantol.

Durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhält man eine weisse Krystallmasse, ein Gemenge von Alantol mit Alantsäure-Anhydrid. Presst man diese zwischen Filtrirpapier, so wird das Alantol aufgesaugt und kann durch Destillation des Papiers mit Wasserdämpfen ziemlich rein erhalten werden. Das so dargestellte Alantol ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geschmack und pfeffermünzähnlichem Geruch, welche bei ca. 200°

siedet. Die Verbrennung ergab stets etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als ihm nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt, jedoch ist dieses wohl nur auf einen Gehalt an Alantsäure-Anhydrid zurückzuführen, da es bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid einen bei ca. 175° C. siedenden Kohlenwasserstoff ergab, der bei der Oxydation mittelst Chromsäure Terephtalsäure liefert.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs ergab C 89.1, H 11.0 pCt., die Formel $C_{10}H_{14}$ verlangt C 89.55, H 10.45 pCt.

Weitere Reactionen mit diesem Kohlenwasserstoff sowohl, wie mit dem Alantol selbst, konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

II. Alantsäure-Anhydrid.

Wird die bei der Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhaltene Krystallmasse einigemal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Alantsäure-Anhydrid in farblosen, prismatischen Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Schmelzpunkt 66° C. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich. Es siedet bei 275° C. unter theilweiser Zersetzung, sublimirt dagegen schon bei gelindem Erwärmen.

Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ zu.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{15}	77.6 pCt.	77.4	77.3	77.1
H_{20}	8.62 -	8.7	8.9	8.8

Alantsäure $C_{15}H_{22}O_3$ erhält man durch Erwärmen des Alantsäure-Anhydrids mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mittelst Salzsäure. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, welche bei 90—91° C. schmelzen. Dabei verlieren sie Wasser und verwandeln sich wieder in das Anhydrid.

Analyse der Alantsäure:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{15}	72.0	71.6	71.5	71.7
H_{22}	8.88	8.98	9.08	9.08

Die Alantsäure ist eine zweiatomige, einbasische Säure, analog der Milchsäure. Ihre Salze sind ziemlich unbeständig. Alantsaures Kali ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und nur schwierig in kleinen Nadeln zu erhalten. An der Luft zersetzt es sich unter Aufnahme von Kohlensäure und Abscheidung von Anhydrid.

Alantsaures Ammoniak wird durch Auflösen von Alantsäure in wässrigem Ammoniak erhalten. Beim Abdampfen der Lösung entweicht Ammoniak und es bleibt zuletzt reine Alantsäure zurück.

Alantsaures Silber krystallisirt in kleinen, silberglänzenden Schuppchen. Die Verbrennung ergab: 30.4 pCt. Ag, während nach der Formel $C_{15} H_{21} O_3$ Ag 30.25 pCt. erforderlich sind.

Alantsaurer Baryt ist in Wasser ziemlich löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in warzenförmigen Massen ab.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Alantsäure in absolutem Alkohol entsteht neben wenig Aethyläther ein in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, welcher bei 140° schmilzt unter Zersetzung und Entwicklung von Salzsäure. Derselbe bildet mit Basen Salze, die sich jedoch sehr leicht unter Bildung von Chlormetall zersetzen. Er scheint zur Alantsäure in demselben Verhältnisse zu stehen, wie die Monochloressigsäure zur Glycolsäure. Die Chlorbestimmung ergab 13.05 pCt. Cl, während die Formel $C_{15} H_{21} O_2 Cl$ 13.25 pCt. verlangt. Aus diesem Körper erhält man durch Einwirkung von überschüssigem Aetzkali eine neue Säure als amorphes, weisses Pulver, welche als Dialantsäure zu betrachten ist. Sie bildet zwei Reihen Salze, von denen ich jedoch bis jetzt nur neutrale in reinem Zustande erhalten konnte.

Das Kalisalz krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Durch viel Wasser wird die Lösung zersetzt.

Das Silbersalz erhält man durch Fällen der Lösung des Kalisalzes mittelst salpetersaurem Silber als weissen, flockigen Niederschlag, welcher in Wasser wenig löslich ist. Die Analyse ergab 30.75 pCt. Ag, während die Formel $C_{30} H_{40} O_5 Ag_2$ 31.03 pCt. verlangt.

Alantamid $C_{14} H_{20} (OH) CO . NH_2$ erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Alantsäure-Anhydrid in kleinen, federförmig gruppirten Krystallen, die in Alkohol schwer löslich sind und schwach basische Eigenschaften besitzen. Das Alantamid schmilzt bei ca. 210° C. unter Zersetzung. Durch Aetzkali wird es unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von alantsaurem Kali zersetzt.

Analyse:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{15}	72.28	72.0	71.9	—
H_{23}	9.25	9.5	9.45	—
N	5.62	—	—	5.3
O_2	12.85			
	100.00			

Mit Säuren bildet das Alantamid Verbindungen, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind. Beim Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Alantamid scheidet sich eine Verbindung,

$$2 (C_{15} H_{23} N O_2) + H Cl,$$

in warzenförmige Massen ab. Dieselbe giebt mit Platinchlorid ein in Wasser unlösliches, in Alkohol sehr schwer lösliches Doppelsalz.

Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Pt	13.3	13.5	13.45	13.55
Cl	14.4	14.3	14.25	14.25

Mit weiteren Versuchen, die Constitution der Alantsäure klar zu stellen, bin ich augenblicklich beschäftigt.

Dormagen, 2. Januar 1876.

43. H. Hübner: Eine Erwiderung.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Ich bin hier genöthigt, auf eine angreifende Vertheidigung von Ladenburg (diese Ber. 1875, 1666) zu antworten, obgleich mir derselbe in den meisten Punkten recht giebt und obgleich derartige Auseinandersetzungen, der absichtlichen Kürze halber, nur von wenigen Eingeweihten verstanden werden.

Da ich mich über einige Punkte in der betreffenden Frage in meiner Abhandlung „Ueber zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwendung zur Bestimmung der Natur der Wasserstoffatome im Benzol" (diese Ber. 1875, 1215) nicht ausgesprochen habe, so will ich die Gelegenheit benutzen, dies nachzuholen.

Ladenburg fühlt sich hauptsächlich dadurch gekränkt, dass ich die Bedeutung seiner Abhandlungen nicht hinreichend anerkannt hätte. Früher hat er sich ebenfalls darüber beklagt, dass seine Untersuchungen von anderen Chemikern nicht genügend berücksichtigt würden.

Ladenburg sucht den Grund für diesen Umstand in seinen Lesern, ich glaube, er liegt theilweise in ihm. Ich habe bei keinem andern Schriftsteller wie bei Ladenburg, nach dem Lesen seiner Abhandlungen, das Gefühl der Unsicherheit über das, was durch dieselben bewiesen werden soll. Annahmen und Thatsachen werden von ihm, wie mir scheint, nicht genau unterschieden und vor allem giebt er keine begriffliche Darlegung der Sache, er benutzt nur vieldeutige Formeln, daher seine Mittheilungen noch leichter als andere theoretische Betrachtungen missverstanden und vergessen werden.

Ladenburg wirft mir zunächst vor, dass ich seinen auf Versuchen von Carstanjen gegründeten Beweis nicht berücksichtigt habe.

Dies geschah einfach deswegen, weil ich denselben nicht zu meinen Zwecken gebrauchen durfte, wie ich später zeigen werde.

Ich begreife aber nicht, warum sich Ladenburg darüber wundert, da er den Beweis selbst nicht für ganz streng hält und daher in seiner letzten Abhandlung ergänzt; ich wollte aber nur von ganz streng bewiesenen Sachen sprechen.

Zweitens habe ich das Missfallen von Ladenburg dadurch hervorgerufen, dass ich die Gleichartigkeit der Benzolwasserstoffatome für „recht gut" begründet hinstelle, ohne einige Versuche von Ladenburg anzuführen.

Ich habe für die recht gute Begründung, erstens drei Versuchsreihen angeführt, die zeigen, dass sich vom Benzol keine isomeren Verbindungen unter denselben Bedingungen ableiten lassen, unter welchen andere Benzolverbindungen (z. B. monosubstituirte Benzole), in denen die Wasserstoffatome zum Kohlenstoff und unter sich nicht gleiche Beziehungen haben, isomere Verbindungen geben.

Ich frage, bin ich nicht dazu berechtigt, diese Wahrscheinlichkeitsbeweise für meine Ansicht geltend zu machen?

Zweitens habe ich als zweiten Wahrscheinlichkeitsbeweis in dieser Sache die Abwesenheit der isomeren monosubstituirten Benzole angeführt und habe unter dieselben auch das monohydrirte Chlorbenzol gerechnet. Dies scheint nach Ladenburg mein Hauptfehler zu sein, ich sollte anführen: Ladenburg hat nachgewiesen, dass es nicht zwei Pentachlorbenzole giebt. Mit mehr Recht müsste ich die ausgezeichnete Untersuchung von Beilstein anführen, in der er viel früher zeigte, dass es keine Salylsäure gäbe, d. h. dass nicht zwei isomere Monocarboxylbenzole vorhanden seien; eine Angabe, die doch aus einer ihrer Zeit viel gewichtigeren Quelle stammte, die sich jetzt, wie ich anführte, bekehrt habe.

Was würde die Redaction dieser Berichte dazu sagen, wenn in ihrem zu kurzen Mittheilungen bestimmten Blatt stets die ganze Geschichte der behandelten Fragen gegeben würde?

Ich denke, bei solchen leider nöthigen vorläufigen Mittheilungen überlässt man dem Verfasser, dasjenige anzudeuten, was er für wichtig hält.

Nicht angeführt habe ich dagegen Ladenburg's Beweis für die Gleichartigkeit der Wasserstoffatome in Benzol (d. Ber. VII, 1684), da sich derselbe auf den von mir nicht anerkannten Beweis über die zwei gleichen Wasserstoffatompaare (Carstanjen) stützt.

Der einzige Punkt, in dem ich Ladenburg recht geben kann, ist der, dass ich seinen Glauben an die Unfehlbarkeit seiner Beweise in eine zu frühe Zeit verlegt habe. Dieser Punkt erscheint mir aber ganz unwesentlich; ich wollte mit meiner bezüglichen Bemerkung nur sagen, wie gefährlich die Verquickung von Annahme und Versuch als Grundlage für solche Beweise sei. Jeder wissenschaftliche Fortschritt wird bei Benutzung solcher Grundlagen gehemmt, da man

dann nicht bemerkt, wo sichrer Grund und Boden ist. Diese Verquickung von Annahme und Versuch glaube ich auch in den von Ladenburg verbesserten Beweisen noch zu sehen.

Dem von Ladenburg auf die Versuche von Carstanjen begründeten Beweise stelle ich daher folgende Betrachtung entgegen.

Da wir nicht wissen, auf welchen Grund die Isomerie in der Benzolreihe zurückzuführen ist, so müssen wir bei scharfen Betrachtungen darauf Rücksicht nehmen, dass sie z. B. durch die Arten der Lagerung der Atome, oder durch die Arten der Bindung der Atome, oder durch die Arten der Bewegung der Atome u. s. w. bedingt sein kann. Ferner folgt daraus, dass z. B. Verschiedenheiten in der Lage der Atome keine Unterschiede in den Verbindungen erkennen lassen werden, wenn die Bindung der Atome für die Erscheinung der Isomerie maassgebend ist.

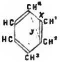
Aber möglicherweise können wir auch nur bestimmte Arten der Lagerung oder der Bindung bemerken, geringfügige Unterschiede in denselben können sich unsrer Beobachtung entziehen. Dieser Sachverhalt wird ja bei der üblichen Benzolformel meist vorausgesetzt, da in ihr zwei nicht benachbarte Wasserstoffatome zu dem zwischen ihnen liegenden Wasserstoffatom gleiche Beziehungen haben sollen, obgleich das eine Wasserstoffatom mit zwei, das andere mit einer Kohlenstoffbindung mit dem mittleren Wasserstoffatom verbunden gedacht werden.

Beweise, die eine dieser Annahmen als Grundlage benutzen, sind natürlich nicht mehr allgemein gültig.

Dieser massgebenden Betrachtung will Ladenburg durch eine ganz kurze, klein gedruckte Anmerkung die Spitze abbrechen, indem er sagt, wenn er von Lagerung spräche, sei Bindung gemeint! — Dann bitte ich zunächst um ein von Ladenburg herausgegebenes deutsches Wörterbuch, damit ich seine Abhandlungen verstehen kann.

Nimmt man aber auch mit Ladenburg an, Lagerung sei für Bindung gesetzt, so ist dies doch nicht richtig, es muss eben heissen, was wir beobachten, kann entweder aus der verschiedenen Lagerung oder aus der verschiedenen Bindung u. s. w. der Atome entspringen.

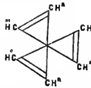
Man darf annehmen, in der Formel



sei die verschiedene Entfernung (x) des für H^a eingetretenen Bestandtheils von einem zweiten, für ein zweites H^1, eingetretenen Bestandtheil in Vergleich mit der Entfernung (y) des ersetzten H^a von dem-

selben Bestandtheil, wenn er für ein drittes H^3 eingetreten sei, der Grund zur Isomerie. Zweitens kann in dieser Formel die Trennung des für H^a eingetretenen Bestandtheils durch ein oder zwei oder kein Wasserstoffatom von einem zweiten, für ein H, eingetretenen Bestandtheil (wie in der Lage a : 1 oder a : 2 oder a : 3) die Ursache zu den drei isomeren bisubstituirten Benzolabkömmlingen sein. Beide Annahmen sind bei der jetzigen Kenntniss des Benzols vollberechtigt.

Von diesen Auffassungen gänzlich verschieden ist aber eine zweite Auffassungsart, in welcher nicht die Lage, sondern die Bindung massgehend für die Isomere sein soll. Diese Auffassung kann man etwa durch folgendes Bild darstellen (auf das ich nur zur Erläuterung dieser Verhältnisse einen Werth lege).



Hier soll der Unterschied der isomeren bisubstituirten Benzole auf der verschiedenen Bindung der vertretenen Wasserstoffatome mittelst Kohlenstoff beruhen. Dies kann geschehen

1) durch einfache Bindung (wie bei CH^a mit CH^n),

2) durch zweifache Bindung (wie bei CH^a mit CH^m),

3) durch keine unmittelbare Bindung (wie bei CH^a mit den drei CH^0).

Man ist nicht genöthigt im letzten Fall die drei CH^0-Punkte unter sich oder mit CH^m und CH^n gleichartig gebunden anzunehmen. Diese Unterschiede brauchen sich nicht als Veranlassung zur Bildung isomerer Verbindungen kenntlich zu machen.

Diese beiden Formeln genügen zur bildlichen Darstellung aller bekannten Eigenschaften des Benzols, die zweite Formel, trotz der drei gleichartig gebundenen Wasserstoffatome (3 Orthopunkte), so lange nicht nachgewiesen ist, dass es zwei Paare gleiche Wasserstoffatome giebt.

Den Beweis von zwei Paaren gleicher Wasserstoffatome will nun Ladenburg dadurch führen, dass er nachweist, die Versuche von Carstanjen seien nur unter der Annahme von zwei Wasserstoffatompaaren im Benzol möglich. Diese Behauptung scheint mir nicht richtig zu sein.

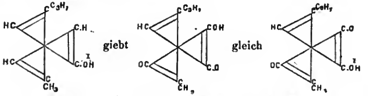
Macht man die, wie gezeigt, erlaubte Annahme, dass die Isomerie in den bisubstituirten Benzolen eben auf einer Art von Bindung beruhe, wie sie in der zweiten Formel dargestellt ist, so erklä-

ren sich die Versuche ohne die Annahme von zwei Paaren gleicher Wasserstoffatome im Benzol in folgender Art.

Die Versuche von Carstanjen sind folgende:

Thymol $C_6 . CH_3 . C_3H_7 . \overset{I}{OH} . H_2$ giebt dasselbe Thymolhydroxychinon $C_6 . CH_3 . C_3H_7 . OH . H . O_2$ auf folgenden 2 Wegen: a) für $\overset{I}{OH}$ und ein H werden 2O eingeführt, für ein zweites H ein OH; b) $\overset{I}{OH}$ bleibt stehen und für 2H treten 2O ein.

Diese Beobachtnng lässt sich ohne die Annahme von 2 Paaren gleicher Wasserstoffatome im Benzol, durch folgende Formeln, die wohl ohne weitere Erklärung verständlich sind, nnter den oben angegebenen Annahmen ausdrücken.



Thymol (Auf dem 1. Wege dargestellt) (Auf d. 2. Wege dargest.)

Thymohydroxychinon.

Auf die Streitfrage, ob die Sauerstoffatome in den Chinonen unter sich gebunden sind oder nicht brauche ich hier nicht einzugehen.

Man wird mir zugeben, dass ich meine Gründe hatte, erstens die angeführten Benzolformeln nicht für gleich zu halten nnd zweitens auch den angeführten Beweis von Ladenburg nicht zu benutzen, da ich nur von den angeführten Annahmen nnabhängige Beweise besprechen wollte.

Ich darf nicht behaupten, mit meiner Auffassnng die Wahrheit getroffen zu haben, aber das Recht aus dieser Auffassung heraus zu schreiben, kann mir kein Gerechtgesinnter verwehren wollen.

Zum Schluss bemerke ich, dass ich schon lange nach einem Beweis, der nnmittelbar durch den Versuch das Vorhandensein von zwei Paaren gleicher Wasserstoffatome im Benzol feststellen sollte, suche. Meine in dieser Hinsicht, an einer sehr genau erforschten nnd daher vorzüglich hierzu geeigneten Verbindung ausgeführten Versuche sind noch nicht vollendet, da es mir an der Zeit gebricht nm selbst zu arbeiten nnd meine Schüler sich natürlich erst langsam in solche peinliche Untersuchungen, bei denen es sich nicht nur um die Darstellung noch nicht bekannter Verbindungen handelt, einarbeiten müssen.

Wroblevsky nnd Ladenburg haben dieselbe Art des Beweises auf Versuche von Wroblevsky zu begründen gesucht, ich würde diese Versuche von Wroblevsky weit mehr würdigen müssen, wenn

ich nicht veranlasst durch Wroblevsky's Versuchs über Bromtoluole warten möchte, bis jene Versuche ausführlicher veröffentlicht und bestätigt worden sind.

Ich glaube nach dieser Auseinandersetzung wird mir jeder unbefangene Chemiker zugeben, dass sich Ladenburg seine ganz unnütz gereizte Vertheidigung, auf deren Schlusssatz ich gar nicht eingehen will, da ich sonst sehr unhöflich werden müsste, wenigstens in dieser Form hätte ersparen können.

Göttingen. den 28. Januar 1876.

---

44. Julius Thomsen: Die Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure.

(Eingegangen am 28. Januar 1876.)

Die Neutralisationsphänomene der Ortho-Phosphorsäure sind vor Kurzem von HH. Berthelot und Longuinin einer thermischen Untersuchung unterworfen worden (Compt. rend. 81). Die Resultate derselben bestätigen nicht allein die von mir im Jahre 1869 (Pogg. Ann. 140, 90) erreichten Zahlenwerthe, sondern auch die von mir damals aus den Versuchen abgeleitete wahrscheinliche Constitution der Phosphorsäure. Die letztgenannte Uebereinstimmung scheint den geehrten Verfassern entgangen zu sein.

Sie schliessen aus ihrer Untersuchung, dass die 3 Aequivalente der Base in verschiedener Art mit der Phosphorsäure verbunden sind: das erste nach Art der alkalischen Nitrate und Chlorüre, das zweite nach Art der Carbonate und Borate, das dritte nach Art der Alkokolate.

Dieses ist aber ganz dasselbe Resultat, welches ich bezüglich der Constitution der Phosphorsäure aus meinen Versuchen zog. Es steht nämlich in der Abhandlung VIII (Pogg. Ann. 140, 536), in welcher ich die Resultate bezüglich der Neutralisationsphenomene der Säuren zusammengestellt habe, folgendes:

„Die drei Gruppen, welche ich in der Classe der zweibasischen Säuren dargethan habe, und von welchen auch zwei sich in der Classe der dreibasischen Säuren wiederfinden, haben ihren wahrscheinlichen Grund in der verschiedenen Constitution der Säuren. In der That lässt sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff auf dreierlei Weise denken. Es lässt sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen:

$$SO_4 \begin{cases} H \\ H \end{cases} \qquad SO_3 \begin{cases} OH \\ H \end{cases} \qquad SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

„Die erste Formel möchte die wahrscheinlichste sein, wenn die Säure eine Wasserstoffsäure wäre; die zweite Formel ist die wahrscheinlichste für eine Säure, dessen Anhydrid eine geringe Affinität zum Wasser zeigt; die dritte Formel ist endlich die Formel für eine zweibasische Hydroxylsäure."

„Die durch die erste Formel ausgedrückte Constitution entspricht wahrscheinlich derjenigen einer der zweibasischen Wasserstoffsäuren: z. B. der Fluorsiliciumwasserstoffsäure und der Chlorplatinwasserstoffsäure

$$Si\,Fl_6 \,.\, {H \atop H} \qquad\qquad Pt\,Cl_6 \,.\, {H \atop H}$$

„Der zweiten Formel entspricht wahrscheinlich die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, Chromsäure und Borsäure, von welchen wenigstens die vier ersten sich leicht und von selbst in Anhydrid und Wasser spalten, so dass die Hydrate (die eigentliche Säure) für mehrere dieser Säuren kaum dargestellt sind. Es wären demnach

$$SO_2 \,.\, {OH \atop H} \qquad SeO_2 \,.\, {OH \atop H} \qquad CO_2 \,.\, {OH \atop H} \text{ u. s. w.}$$

die rationellen Formeln dieser Säuren. Auch stimmt dieses ganz mit dem Verhalten der Homologen der Kohlensäure wie Glycolsäure und die übrigen Glieder der Milchsäurereihe, die wohl zweiatomige Säuren sind, aber gewöhnlich als einbasische auftreten, indem das zweite Wasserstoffatom sich nicht leicht durch Natrium, dagegen leicht durch Säure und Alkoholradicale ersetzen lässt."

„Der dritten Formel entspricht dann die Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure und Weinsäure, deren Formeln dann übereinstimmend mit der gewöhnlichen Annahme die folgenden werden:

$$SO_2 \,.\, {OH \atop OH} \qquad SeO_2 \, {OH \atop OH} \qquad C_2O_2 \, {OH \atop OH} \text{ u. s. w.}$$

Die Analogie der dreibasischen Säuren mit den zweibasischen führt dann für die Citronsäure zur Formel

$$C_6H_5O_4 \,.\, (OH)_3$$

während die Formel für die drei Modificationen der Phosphorsäure die folgenden wären:

$$HPO_3 \,.\, {OH \atop H} \qquad 2HPO_3 \, {OH \atop H} \qquad HPO_3$$

wodurch der thermische Unterschied der Citronsäure und der Säuren des Phosphors und Arsens sich erklären lässt in Einklang mit den herrschenden Ansichten der Chemie."

Nachdem ich l. c. S. 503 dargethan hatte, dass in der Orthophosphorsäure und Arsensäure „die drei Atome Wasserstoff nicht denselben Werth haben, indem die zwei Atome sich weit leichter als das dritte Atom durch Metall ersetzen lassen, und dass diese Säuren demnach eher als zweibasisch-dreiatomige Säuren zu betrachten sind",

zeige ich an der folgenden oben citirten Stelle, dass die Ortho-Phosphorsäure als zweibasische Säure nicht mit der Classe der stärkeren Wasserstoffsäuren oder derjenigen der Schwefelsäure und Oxalsäure verglichen werden kann, sondern mit derjenigen, welche die Kohlensäure, Borsäure u. s. w. enthalten, was ich deutlich durch die beiden Formeln

$$HPO_3 . {}^{OH}_{H} \text{ und } CO_2 . {}^{OH}_{H}$$

ausgedrückt habe. In der Orthophosphorsäure und der Arsensäure haben die drei Wasserstoffatome einen verschiedenen Werth; das eine ist näher an das Radikal der Säure geknüpft, die beiden anderen aber in der Art, wie bei der Kohlensäure u. s. w. gebunden. Es ist dieses ganz dasselbe Resultat, zu welchem die HH. Berthelot und Louguinin gelangten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1876.

---

45. R. Maly: Ueber die Aenderung der Reaction (in der Lösung eines Salzgemisches) durch Diffusion und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der Secretion von saurem Harn aus alkalischem Blute.

(Im Wesentlichen nach Versuchen von Hrn. Franz Posch.)

(Eingegangen am 1. Februar.)

Es war 1874 in Innsbruck die Aufgabe gestellt worden: es sollen endosmotische Versuche am Dialysator in dem Sinne gemacht werden, zu sehen, ob sich Salzlösungen finden lassen, die als Diffusat eine Flüssigkeit geben, in der das Verhältniss des Metalles zum Säurerest ein geändertes ist, worin also die Reaction eine andere geworden ist.

Solche Versuche an und für sich interessant, sollten namentlich eine gewisse experimentelle Grundlage für biologische Erscheinungen liefern, so z. B. für den bisher ganz unaufgeklärten Modus der Diffusion oder Abfiltration des Harns aus dem Blute. Die Carl Ludwig'sche Theorie der Harnsecretion erklärt in befriedigendster Weise die Harnabscheidung, indem sie annimmt, dass der Blutdruck, welcher auf der inneren Fläche der Gefässe des Glomerulus der Niere ruht, das gesammte Blutserum minus Eiweissstoffe und Fette durch die feinen Gefässwandungen in die Harncanälchen treibt, und dass zwischen dem Inhalt dieser Harncanälchen und dem Blut in den umspinnenden Capillaren ein weiterer Austausch von den krystalloïden Plasmabestandtheilen stattfinde, der die ursprünglich durchgepresste Flüssigkeit zum Harn mache.

Diese längst fast allgemein angenommene C. Ludwig'sche Vorstellung, dass die Harnabsonderung ein Diffusionsprocess sei, wird

durch viele Erfahrungen gestützt, die hier nicht weiter aufzuzählen sind. Aber ein Umstand fand bislang dadurch keine Erklärung, nämlich der, dass die Krystalloïde des Blutplasmas alkalisch sind, während der bei Menschen und Fleischfressern abgeschiedene Harn sauer (wenigstens zumeist) reagirt. Soll nicht in die Niere ein durch nichts begründeter Säurebildungsprocess verlegt werden, so bleibt nur die weitere Vorstellung, dass bei der Diffusion in der Niere eine Auswahl von Substanzen in der Art stattfinde, dass saure mehr und vorwiegend hindurchgehen, was bei der Erfahrung, dass saure und alkalische sich zu neutralen verbinden, also darauf hinauskäme, dass die Membrandiffusion chemische Bindungen zu lösen vermöchte.

Solche Erwägung hat den Wunsch nach einschlägigen Versuchen am Dialysator wachgerufen. Ein einziger hierher gehöriger Versuch ist mir bisher bekannt geworden. Voit[1]) liess stark alkalisches Eiereiweiss, dem etwas verdünnte Phosphorsäure, aber nicht so viel, um die alkalische Reaction aufzuheben, zugesetzt war, durch Pergamentpapier oder Blase gegen Wasser osmiren, war jedoch nicht im Stande, in dem zuerst übergegangenen freie Säure nachzuweisen.

Das Ideal eines solchen Vorganges wäre es, dass irgend ein neutrales Salz durch die diffundirende Membran geradezu in Säure und Base zerlegt würde, so dass wir auf der einen Seite saure, auf der anderen alkalische Reaction fänden. Es ist wohl von vorne herein eine so eclatante Membranwirkung nicht zu erwarten. Wir haben daher auf Lösungsgemische gedacht, deren Bestandtheile einerseits Normalbestandtheile des Organismus sind, und die andererseits in einem gewissen leicht veränderbarem chemischen Gleichgewichte sich befinden. Solche Lösungsgemische hat Hr. Donath[2]) in meinem Laboratorium vor einiger Zeit untersucht.

Löst man z. B. gleiche Moleküle Na_2HPO_4 und Hippursäure in warmen Wasser, so hat man eine Lösung, welche aus saurem Phosphat NaH_2PO_4 und Natriumhippurat besteht. Wird eine solche Lösung, in der freie Hippursäure schon wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht enthalten sein kann, mit Aether geschüttelt, oder zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, so geht gleichwohl freie Hippursäure in Lösung und das alkalische Dinatriumphosphat bleibt zurück. Man könnte nun wohl glauben, dass, sowie die Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln das labile Gleichgewicht von derlei Mischungen ändert, dies auch die Membranwirkung zu thun vermöchte.

Es ist ferner zu erwarten, und in der kleinen Donath'schen Arbeit sind auch Belege dafür, dass andere organische Säuren sich

[1]) Jahresbericht f. Thierchemie 1, 265.
[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 69, III. Abth.

dem Dinatriumphosphat gegenüber ähnlich verhalten. Da es ohne Bedenken ist, dass im normalen Blute alkalisches Natrinmphosphat vorkommt, und da in Folge der Oxydationsprocesse im Blute, resp. den Geweben Säuren — Hippursäure, Harnsäure, Milchsäure, Phosphorsäure — gebildet werden, so ist dort Gelegenheit zur Einwirkung dieser Säuren auf das alkalische Dinatriumphosphat geboten, und zu Lösungsgemischen complicirtester Art. Es ist nun für unsere Betrachtungen im Wesentlichen gleichgültig, welcher Art die Säure ist, die dem Dinatriumphosphat ein Atom Natrium entzieht; es wird immer der Effect eintreten, dass neben Dinatriumphosphat Mononatriumphosphat (von jenem labilen Gleichgewichtszustande) vorhanden ist, wie in den vorher angegebenen Gemischen. In jedem Zeittheilchen muss sich eine kleine Proportion von saurem Phosphat vorfinden, da in jedem Zeittheilchen der Organismus gewisse Mengen Sauerstoff verbraucht und durch Oxydation Säuren producirt.

Dies erwägend, können wir unseren Versuchen behufs der Diffusion ein chemisch noch einfacheres Lösungsgemisch zu Grunde legen, als das aus Hippursäure und Dinatriumphosphat bestehende, und dieses Gemisch wird sein: Dinatrium- und Mononatriumphosphat.

Damit sind verhältnissmässig einfache, der directen Prüfung leicht zugängliche Bedingungen geschaffen worden, und was das wichtigste in diesem Gemenge für unsere Frage ist, ist folgendes. Wir haben darin 2 Substanzen, von denen die eine kräftig alkalisch reagirt (das gewöhnliche oder Dinatriumphosphat), während die andere (das Mononatriumphosphat) ebenso stark sauer reagirt, während sich doch die Alkalität der einen Substanz mit der Acidität der anderen nicht abzusättigen oder auszugleichen vermag. Bekanntlich haben solche Gemische schon lange der Räthsel genug geboten, und erst in neuester Zeit war die eigenthümliche sogenannte amphotere Reaction derselben Gegenstand der Beachtung (Soxhlet, Jahresber. d. Thierchemie 2, 109).

Denken wir uns ein solches Lösungsgemenge der beiden Phosphate in einen Dialysator gebracht, so ist schon von vorne herein zu erwarten, dass die Aussenflüssigkeit nach einiger Zeit eine Reaction (auf Lakmus) zeigen wird, die nicht genau mit der der Innenflüssigkeit übereinstimmt, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass die beiden Phosphate genau die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit darbieten werden. Man hat vielmehr ein Diffusat zu erwarten, in dem das Verhältniss von Metalloxyd zum Säurerest ($Na_2O : P_2O_5$) ein anderes sein wird als in der Zelle. Bewirkt nun die Membran eine (theilweise) Scheidung des Gemenges in saures Phosphat einerseits und alkalisches Phosphat andererseits, so wird man bei der chemischen Nichtverbindbarkeit der beiden Phosphate dies zwar einem physikalischen Processe zuzuschreiben haben, aber derselbe wird scheinbar das Ansehen einer

chemischen Trennung gewinnen, vergleichbar der Electrolyse eines Salzes in Säure und Base.

Man sieht wohl, wie diese Erörternngen geeignet sind, der erwähnten C. Ludwig'schen Secretionstheorie einen wichtigen neuen Stützpunkt zu geben, denn in der bisher ausgesprochenen Form war die Reactionsänderung des Diffusates ein Stein des Austosses. In Kühne's phys. Chemie liest man: „Hypotbesen über Harnsecretion haben wesentlich auch den chemischen Thatsachen Rechnung zu tragen, eine Aufgabe, welche die Ludwig'sche Hypothese ebenso wenig, wie die ihr entgegen gehaltenen erfüllen. Als ein unüberwindliches chemisches Hinderniss aller dieser Hypothesen ist besonders die saure Reaction des Harns anzuführen, ein Factum, das mit zwingender Nothwendigkeit besondere chemische Processe in den Zellen der Harncanälchen erfordert etc.“

Die nachfolgenden Versuche, die zu einem gewissen Abschluss gedieben sind, zeigen, dass es völlig unnöthig ist, in die Niere eine Säurebildung zn verlegen. Hr. Posch hat dieselben mit viel Fleiss und Ausdauer angestellt, und die entwickelten Voraussetzungen völlig dadurch bestätigen können. Hier ein Auszug seiner zahlreicben Bestimmungen.

Scbon die qualitative Prüfung gab bäufig Aenderung der Reaction zu erkennen. Wurde Dinatriumpbosphat mit so wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Reaction möglichst neutral war, und die Flüssigkeit auf kleine Pergamentdialysatoren gebracbt, so war gelegentlich schon nach 10 Minuten die Aussenflüssigkeit lakmusröthend; aucb Amnion- und Corionhaut vom Menscben verhielt sich äbnlich.

Die meisten Versuche wurden aber quantitativ angestellt. Leider lässt sicb dabei die acidimetrische Titrirung nicht benutzen, denn wie bemerkt, zeigen Phosphatlösnngen doppelsinnige Reactionen auf Lakmus, so dass ein genaues Titriren auf Hindernisse stösst.

Deshalb wurde die Gewichtsanalyse mit der Phosphorsäuretitrirung combinirt. Die Lösnngen waren reine Gemenge von Mono- und Dinatriumphospbat. Es hat sich deshalb gehandelt, das Verhältniss von P_2O_5 zu Na_2O zu bestimmen.

Jedesmal wurden von der zu analysirenden Lösung (ursprüngliche Flüssigkeit, Innen- und Aussenflüssigkeit des Dialysators) gleiche Volume abgemessen, in der einen Probe die Phosphorsäure mit Uranlösung titrirt, die zweite Probe aber im Platintiegel eingedampft nnd der Rückstand geschmolzen. Dabei blieb ein Gemenge von (wasserfreiem) metaphosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natrium; zog man von diesem Gewichte die in der ersten Probe gefundene P_2O_5 Menge ab, so erhielt man die Menge von Na_2O. Das Verhältniss wird bei den Versuchen in Procenten des Schmelzrückstandes ausgedrückt. Als Dialysatoren dienten mit Pergamentpapicr überspannte Kautschukringe, falls nichts anderes bemerkt ist.

I. Dauer 1 Stunde.

	Ursprüngl. Flüssigkeit.	Aussenflüssigkeit.	Innenflüssigkeit.
P_2O_5	60.09 pCt.	65.43 pCt.	60.0 pCt.
Na_2O	39.91 pCt.	34.57 pCt.	40.0 pCt.

II. Membran: Amnion. a) einstündiger, b) zweistündiger Versuch.

	Ursprüngl. Flüssigkeit.	Aussenflüssigkeit. a.	Aussenflüssigkeit. b.	Innenflüssigkeit. a.	Innenflüssigkeit. b.
P_2O_5	60.09 pCt.	64.52	62.32	59.84	60.01 pCt.
Na_2O	39.91 -	35.48	37.68	40.16	39.99 -

Da sich hier, sowie bei anderen ähnlichen Versuchen gezeigt hat, dass zwar wirklich das saure Phosphat reichlicher durchdiffundirt als das alkalische, so dass die durchgegangene Substanz sich um 4.5 bis 5.4 pCt. P_2O_5 angereichert hat, dass aber durch längere Versuchsdauer sich nicht ein noch günstigeres Resultat erzwingen liess, so wurde bei einer nächsten Reihe so verfahren, dass nach einstündiger Dauer der Diffusion die Innenflüssigkeit des Dialysators herausgenommen, auf einen neuen Dialysator gebracht, von diesem wieder nach einer Stunde die Innenflüssigkeit auf einen dritten Dialysator gebracht wurde und so weiter. Mit den Aussenflüssigkeiten liess sich dies nicht gut anstellen, da sie zu verdünnt waren.

III. Membran: Pergamentpapier.

Ursprüngl. Flüssigkeit
P_2O_5 58.94 pCt.
Na_2O 41.06 -

aussen / innen

P_2O_5 59.47 — P_2O_5 56.25 pCt.
Na_2O 40.53 — Na_2O 43.74 -

aussen / innen

P_2O_5 61.44 — P_2O_5 53.56 pCt.
Na_2O 38.56 — Na_3O 46.44 -

aussen / innen

P_2O_5 64.52 — P_2O_5 53.09 pCt.
Na_2O 35.48 — Na_2O 46.91 -

aussen / innen

P_2O_5 63.58 — P_2O_5 54.0 pCt.
Na_2O 36.42 — Na_2O 46.0 -

Dieser Versuch giebt ein eclatantes Resultat, d. h. es ist aus dem Gemische das saure Phosphat völlig vom basischen abgetrennt worden. Um dies leicht ersichtlich zu machen, setzen wir hieher den Procentgehalt der geglühten Rückstände des Dinatriumphosphats allein und des Mononatriumphosphats allein.

Das Erstere giebt $2 Na_2O\ P_2O_5$ welches enthält:	Letzteres giebt $Na_2O\ P_2O_5$ welches enthält:
46.61 pCt. Na_2O	30.39 pCt. Na_2O
53.39 - P_2O_5	69.63 - P_2O_5.

Man bemerkt nun, dass die ursprüngliche Lösung mit 41.06 pCt. Na_2O ihren Natrongehalt in der Innenflüssigkeit durch P_2O_5 Verlust so angereichert hat, dass er schon nach der zweiten Dialysirung auf 46.4, d. h. den höchst möglichen gestiegen ist; nun hatte die Innenflüssigkeit bereits die Zusammensetzung von Dinatriumphosphat. Dass bei der nächsten dritten Dialysirung der Na-Gehalt noch um ein paar zehntel Procente steigt, ist wohl ein Versuchsfehler, der bei der vierten Dialysirung auch nicht mehr wieder vorkommt.

IV. Es sollte nun ähnliches auch an einem Gemenge von Hippursäure und Natriumhippurat constatirt werden. 5.42 Grm. Hippursäure wurden in Natronsalz verwandelt, und dann noch so viel Hippursäure darin gelöst, als sich löste, wozu circa 2 Grm. nöthig waren. Auch hier wurde bei der Analyse kein acidimetrisches Verfahren eingeschlagen, sondern ein beliebiges Flüssigkeitsvolum wurde eingedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet, und dann durch Abrauchen mit ein paar Tropfen Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt. Die Aussenflüssigkeiten waren zur Analyse zu verdünnt; die Innenflüssigkeiten nahmen ziemlich entsprechend der Diffusionszeit an Natron zu, und zwar von 13.23 pCt. Na_2O (des Lösungsrückstandes) in der ursprünglichen Flüssigkeit auf 17.2 pCt. Na_2O nach 6 Stunden. Dieser Natriumgehalt wäre sogar schon etwas höher als der des Natriumhippurates, und es soll dieser Versuch deshalb noch wiederholt werden.

Die bisherigen Versuche sind ohne erhöhten Druck ausgeführt. Um in dieser Beziehung den Vorgang dem in der Niere ähnlicher zu machen, wurden als Dialysatoren die oberen abgesprengten Theile von Glasflaschen verwendet, die unten mit Pergamentpapier überbunden waren, und in deren Hals mittelst Kork lange Trichterröhren eingefügt waren. Der Druck betrug circa 24 Zoll der Flüssigkeitssäule. Z. B.

V.	Ursprüngl. Flüssigkeit	Nach einer Stunde	
		Innen	Aussen
P_2O_5	61.11	65.46	60.82
Na_2O	38.89	34.54	39.18.

Dieser eine Versuch statt einem Dutzend vorliegender. Es ist regelmässig die Aussenflüssigkeit säurereicher geworden. Wenn man aber nicht nach 1 Stunde den Versuch unterbrochen, sondern auf 3, 4, 7 etc. Stunden ausgedehnt hat, so ist es häufig vorgekommen, dass dann der Säuregehalt der Aussenflüssigkeit wieder ab-, der der Innenflüssigkeit zunahm. Bei der Häufigkeit dieses Vorkommens konnte von einem Zufall nicht die Rede sein. Ob die Ursache davon eine durch die längere Dauer des Versuches bewirkte Aenderung des Pergamentpapiers war, bleibt unentschieden. Uebrigens war diese Erscheinung für das, was hier erforscht werden sollte, ganz nebensächlich.

Eine Reihe weiterer Experimente mit denselben Phosphatgemischen wurde dann so variirt, dass der Dialysator in fliessendes Wasser gestellt wurde. Hiebei konnten natürlich nur die Innenflüssigkeiten untersucht werden. Z. B.

VI.	Ursprüngl. Flüssigk.	1 stünd. Versuch	2 stünd. Versuch	3 stünd. Versuch	8 stünd. Versuch	9 stünd. Versuch
P_2O_5	57.46	57.08	55.26	55.02	56.97	53.15
Na_2O	42.54	42.92	44.74	44.98	43.03	46.75.

Der Versuch nach 9 Stunden zeigt eine Zusammensetzung der Innenflüssigkeit mit dem höchst möglichen Na_2O-Gehalt; dann wurde er unterbrochen.

Als unter gleichen Bedingungen mit derselben bei VI gebrauchten Pergamentmembran anschliessend und mit derselben ursprünglichen Flüssigkeit ein neuer Versuch angestellt wurde, erhielt man jetzt nach 2stündiger Dialyse aus der 57.46 pCt. P_2O_5 enthaltenden ursprünglichen Lösung eine Innenflüssigkeit mit 58.59 pCt. P_2O_5. Also dürfte wohl eine Membranänderung vor sich gehen.

Um auch andere Membranen zu probiren, wurde Peritoneum vom Colon des Rinds abpräparirt. Es verhielt sich dem Pergamentpapier in der Leistung ganz ähnlich. Gemische mit 58.7 pCt. P_2O_5 und 41.3 pCt. Na_2O wurden im Innern in 2 bis 3 Stunden zu Gemischen von etwa 55.4 P_2O_5 und 44.6 Na_2O. Wurden die Dialysatoren 3—8 Stunden beschickt gelassen, dann folgte auch hier häufig wieder eine entgegengesetzte Strömung, die etwa in der dritten Stunde begann; z. B.

VII.	Ursprüngl. Flüss.	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde	4. Stunde	6. Stunde[1])
P_2O_5	58.7	55.64	55.38	57.66	58.65	58.54
Na_2O	41.3	44.36	44.62	42.34	41.35	41.46.

Es wurde bei gleichen ursprünglichen Lösungen der Versuch mit dem Peritoneum so gehalten, dass einmal die poröse Fläche und von

[1]) Ueberall Innenflüssigkeit des Dialysators.

einem andern Stück die abpräparirte Fläche dem Aussenwasser zugekehrt war. Doch war dabei kein auffallender Unterschied zu bemerken.

Im Ganzen schien zur Demonstration der in Frage stehenden Versuche sich das Pergamentpapier (wir hatten nur gewöhnliches, ziemlich derbes) besser zu eignen als die thierische Haut. Bei dieser war der erwähnte Umschlag viel rascher zu bemerken. Da die meisten Versuche in die wärmere Zeit fielen, die todte thierische Haut von feuchter Wärme so leicht angegriffen wird, so mag dies wohl weiter dafür sprechen, dass Veränderungen in der Substanz der Membran den später eintretenden Rückschlag veranlassen.

VIII. Es sei noch ein Versuch hier angeführt, der mit Pergamentpapier und mit einem möglichst concentrirten Lösungsgemisch der Phosphate angestellt wurde. Der Dialysator war im fliessenden destillirten Wasser, daher sich die Zahlen auf die Innenflüssigkeit beziehen.

	Ursprüngl. Flüss.	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde	4. Stunde	5. Stunde
P_2O_5	61.81	59.25	57.51	57.38	56.75	56.06
Na_2O	38.19	40.75	42.49	42.62	43.25	43.94.

Nach 5 Stunden war also die Innenflüssigkeit um circa 6 pCt. Phosphorsäure ärmer und um ebenso viel Natron reicher; durch die Membran ist also vorwiegend saures Phosphat hindurchgetreten.

Es ist nicht zu zweifeln, dass in dieser Richtung fortgesetzte Versuche vollkommnere Resultate liefern werden, als die, welche hier mitgetheilt sind. Vielleicht lassen sich noch günstigere Mischungen finden, wahrscheinlich aber wird besseres, feineres Pergamentpapier und Vergrösserung der wirksamen Oberfläche (vielleicht durch Anwendung der kürzlich von Hinzinger beschriebenen Vorrichtung) auch an den gewählten Mischungen eine noch grössere Zusammensetzungsdifferenz der Innen- und Aussenflüssigkeiten erreichen lassen.

Aber auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, so ist die gestellte Aufgabe: durch Diffusion eine Zusammensetzungsänderung zu bewirken im Säure- und Basenverhältniss, erreicht worden, d. h. es hat sich die saure Substanz im Diffusat angehäuft, die alkalische in der zurückgebliebenen Flüssigkeit.

Es ist also auf experimentaler Grundlage ein Verständniss für die Absonderung des sauren Harnes aus alkalischem Blute geschaffen worden, oder allgemeiner für die Bildung saurer Secrete, und für die Auffassung des Secretionsmechanismus des Harns als blosse Diffusion fällt ein schwerwiegender Einwand weg.

Vielleicht erklärt sich dadurch auch, dass es schwierig ist, das Blut durch Säurefütterung sauer zu machen; indem durch Einwirkung einer freien Säure auf das Na_2HPO_4 des Blutes das saure Phosphat

entsteht, und dieses leichter abdiffundirt, wird immer nur verhältnissmässig wenig Alkali dem Organismus weggenommen. Es liegt auch keine Schwierigkeit vor, vorübergehenden alkalischen Harn auftreten zu sehen, es wird dies dann vorkommen, wenn im Blute das saure Salz wegen Mangel an Säurebildung oder wegen Zufuhr von Alkalien zurücktritt.

Hr. Posch, welcher zu ärztlicher Thätigkeit zurücktritt, wird die Arbeit nicht fortsetzen, sonach werde ich mich dessen weiter annehmen, oder in meiner Umgebung Interesse dafür wach zu rufen versuchen. Jedoch will ich darauf kein Privilegium nehmen, es scheint mir das nur bei Themen von harmloserer Natur verantwortlich. Es wird mich nur freuen, wenn auch Andere gleich mir noch weiter daran anknüpfen werden [1]).

Graz, Jänner 1876.

46. R. Maly: Ueber Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Metallsalzen.

(Nach Schülerversuchen mitgetheilt.)

(Eingegangen am 1. Februar.)

Als gelegentlich nasc. Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entwickelt auf Schwefelharnstoff einwirken gelassen wurde, entwickelte sich nur eine Spur Schwefelwasserstoff und nach dem Erkalten schied sich eine reine Krystallisation von harten und glänzenden Säulen und Krusten aus, die vom Schwefelharstoff völlig verschieden waren, und sich als nichts weiter als eine Verbindung von Schwefelharnstoff mit Chlorzink erwiesen. Durch directes Mischen der Lösungen von Chlorzink und Schwefelharnstoff erhielt man dieselben Krystalle. Die Eigenschaft, so hübsch zu krystallisiren, war Anlass, dass Hr. Pircher zur Uebung noch einige solche Additionsprodukte darstellte und analysirte. Auch Hr. L. Liebermann hat dann ein paar Bestimmungen hinzugefügt.

Hier folgt eine kurze Mittheilung über jene Verbindungen, von denen ich glaube, dass sie noch nicht beschrieben worden sind.

Sulfoharnstoff-Zinkchlorür $2(CSN_2H_4)ZnCl_2$.

Bildet grosse, farblose, glänzende, seltener lose, meist zu halbkugelförmigen Drusen vereinigte Prismen, ziemlich leicht im warmen

[1]) Ich erlaube mir hier folgende Bemerkung anzubringen. Vor einiger Zeit wurde mir eine grössere Portion etwa 10 Grm. reines, fast unter meinen Augen dargestelltes Bilirubin käuflich angeboten, zu ¼ des Preiscourantpreises. Da dies über meine momentanen Bedürfnisse hinausgeht, so sei das hier erwähnt, vielleicht erweise ich damit irgend einem Collegen, der sich für diesen seltenen Stoff interessirt, eine Gefälligkeit. Das Präparat ist zugleich mit etwas Hydrobilirubin bei mir deponirt. M.

Wasser löslich; aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelzink. Mit Salpetersäure oxydirt sich die Verbindung stürmisch.

Zur Analyse wurde die Verbindung in Wasser gelöst, Salpetersäure und Silbernitrat hinzugefügt und so lange unter nachträglichem Zusatz von mehr Salpetersäure erhitzt, bis alle Gasentwickelung aufgehört hatte. Das zurückbleibende Chlorsilber wurde gewogen.

In einer anderen Partie wurde das Zink durch Fällen mit Soda aus der wässrigen Lösung bestimmt.

$2(CSN_2H_4).ZnCl_2$ berechnet.		Gefunden.		
Zn	22.57 pCt.	—	—	22.75 pCt.
Cl	24.65 -	24.05	24.52	— -

Schwefelharnstoff-Zinnchlorür $2(CSN_2H_4)SnCl_2$.

Durch Vermischen concentrirter Lösungen beider Substanzen erhalten. Behufs Zinnbestimmung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das Zinn als Oxyd gewogen.

	Berechnet.	Gefunden.
Sn	34.60 pCt.	34.70 pCt.

Schwefelharnstoff-Sublimat $2(CSN_2H_4).HgCl_2$.

Durch Vermischen der Lösungen beider Körper zu erhalten, wobei die Verbindung als schneeweisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt, der unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehende einfache oder gekreuzte oder sternförmig gruppirte Büschel oder Garben zeigt nicht unähnlich dem Tyrosin. Die Verbindung ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass schon $\frac{1}{10}$ pCt. Lösungen von Schwefelharnstoff auf Sublimatzusatz nach kurzem beträchtliche Mengen des beschriebenen Niederschlags absetzen. In Kochsalzlösung oder Salzsäure löst er sich nicht auf; Sodalösung veranlasst schon in der Kälte Bildung von Schwefelquecksilber. Alkohol löst die Verbindung nicht.

Das Quecksilber wurde bei der Analyse als Sulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt.

$2(CSN_2H_4).HgCl_2$ berechnet.	Gefunden.
47.28 pCt. Hg	46.80 pCt. Hg.

Schwefelharnstoff-Cadmiumsulfat $2(CSN_2H_4)CdSO_4$.

Weisse, kurze, dicke Prismen, gelegentlich auch $\frac{1}{4}$ Zoll lange, farblose Krystalle. In Wasser ziemlich leicht löslich. Das Cadmium wurde bei der Analyse als Sulfid gewogen.

Berechnet.	Gefunden.
31.11 pCt. Cd	30.7 pCt. Cd

Schwefelharnstoff-Quecksilberjodid $CSN_2H_4.HgJ_2$.

Eine warme Schwefelharnstofflösung löst HgJ_2 reichlich auf, und beim Erkalten scheiden sich schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln

ab, die nicht in Wasser und sauren Flüssigkeiten aber leicht in Alkohol löslich sind und daraus hübsch krystallisiren. Die alkoholische Lösung wird von Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Aus dem gewogenen Schwefelquecksilber ergaben sich 38.6 pCt. Hg, berechnet sind für $CSN_2 . HgJ_2$ 37.74 pCt.

Lässt man Schwefelharnstoff auf Silberbarnstoff (Mulder) einwirken, so könnte man Dicyandiamidin:

$$CO\begin{matrix} NH \diagdown \\ NH \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

erwarten. Bei einigen variirten Versuchen entstand aber dieser Körper nicht, sondern Dicyanamid, dessen Silbernitratverbindung analysirt wurde und 42.2 pCt. Ag gab (ber. 42.5 pCt.). Nebenbei entstanden noch Harnstoff und Cyanamid. Diese Versuche waren schon gemacht, als Ponomareff angab ebenfalls bei dieser Reaction die beiden letzteren Substanzen beobachtet zu haben.

Bei der Einwirkung von frisch gefälltem oxalsauren Silber auf Sulfoharnstoff (je 1 Mol.) in wässriger Lösung bei Wasserbadwärme fiel viel Schwefelsilber nieder und das nun schwefelfreie Filtrat enthielt nur Oxalsäure neben Cyanamid. Da das beabsichtigte Resultat nicht erreicht wurde, so ist dieser Versuch bisher unveröffentlicht geblieben, und wird hier nur erwähnt, weil Claus (Ann. 179) vor Kurzem gelegentlich einiger unabgeschlossener Notizen über dieselbe Reaction, weitere Untersuchungen darüber zu machen verspricht. Es wird aber nicht bestritten, dass nicht unter geänderten Bedingungen die Reaction anders verlaufen könne.

---

47. Peter Claesson: Barythydrat, in geeigneter Weise präparirt, zu allen Zwecken der Kohlensäureabsorption anwendbar.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar vom Verfasser.)

Schon vor längerer Zeit hat U. Kreusler[1]) die Aufmerksamkeit auf Barythydrat als Absorptionsmittel für Kohlensäure bei quantitativen organischen Analysen gelenkt. Er giebt an, dass, wenn krystallisirtes Barythydrat bis zum Festwerden erhitzt wird, es mit grosser Energie Kohlensäure absorbirt und in dieser Form ein ausgezeichnetes Mittel für Kohlensäureabsorption bei organischen Analysen ist. Diese Beobachtung scheint leider ganz in Vergessenheit gerathen zu sein. Es rührt vielleicht davon her, dass Kreusler's Methode, Barythydrat

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1866, 292.

darzustellen, nicht ganz geeignet ist, Vertrauen zu erwecken. Es kann namentlich leicht vorkommen, dass die Erhitzung zu kräftig gewesen ist, in welchem Falle beinahe gar keine Kohlensäure absorbirt wird. Aber wenn auch der Methode Kreusler's genau gefolgt wird, ist es doch beinahe ein Zufall, wenn der Aetzbaryt gut Kohlensäure absorbirt. Die Ursache hiervon ist ganz deutlich. Die Bedingungen für grosse Intensität der Kohlensäureabsorption bei Barythydrat in fester Form sind, dass es Porosität hat und nicht zu wenig Wasser enthält.

Zuerst theilte mir Hr. Hulcansson mit, dass, wenn zu wasserfreiem Barythydrat etwas Wasser zugesetzt wird, es sehr fähig zur Kohlensäureabsorption wird. Durch Wasserzusatz tritt namentlich die Porosität stark ein. Ich habe schon seit längerer Zeit auf solche Weise bereitetes Barythydrat nicht nur bei organischen Analysen, sondern auch für andere Zwecke der Kohlensäureabsorption angewandt und es immer als sehr gut befunden.

Das Barythydrat wird einfach gelinde erhitzt bis eine ganz trockne Masse daraus geworden ist. Es ist nicht gut, wenn man so kräftig erhitzt, dass die Masse von neuem zu schmelzen anfängt, weil sie dann sehr hart wird. Man zerschlägt die Masse in bohnengrosse Stücke, welche auf etwas Filtrirpapier gelegt werden, und jedes Stück mit so viel Wasser (ungefähr 2—4 Tropfen) befeuchtet, bis das Fliesspapier unten eben durchnässt ist. Die in solcher Weise erhaltenen Stücke werden ganz locker in Röhren eingelegt, welche natürlicherweise jede beliebige Form haben können, z. B. gerade oder U-förmige Chlorcalciumröhren, nur dürfen sie nicht allzu klein im Durchmesser sein, weil Barythydrat bei der Kohlensäureabsorption in ein feines Pulver zerfällt, welches die Röhren leicht verstopfen kann. Vor und hinter der Barytschicht muss sich ein wenig Chlorcalcium befinden, durch etwas Baumwolle vom Barythydrat getrennt, vorn nur einige ziemlich grobe Stücke, hinten jedoch eine 2—3 Cm. lange feinkörnige Schicht. Das Chlorcalcium dient dazu, das bei der Kohlensäureabsorption freigemachte Wasser zu binden. Solche Röhren wiegen im allgemeinen 40 — 60 Grm. Wenn ich im Sauerstoffstrome verbrenne oder andere Kohlensäurebestimmungen mache, gebrauche ich U-förmige Röhren, in oben genannter Weise gefüllt, welche, um Pfropfen entbehren zu können, an beiden Enden ausgezogen werden, so dass ein Kautschukrohr darüber geschoben werden kann. Durch diese ausgezogenen Enden wird zuletzt etwas Baumwolle eingefügt. In der Regel brauche ich zwei solche Röhren. Das hintere nimmt selten an Gewicht zu und niemals über 5 Mgr., welche Zunahme vom freigewordenen Wasser im ersten Rohre herrührt. Will man nur ein Rohr anwenden, so muss die letzte Chlorcalciumschicht also etwas länger sein. Das erste Rohr kann so lange angewandt werden,

bis das zweite ein paar Mal mehr als 5 Mgr. an Gewicht zugenommen hat (8 Analysen ungefähr). Man braucht nicht, wie Krensler angiebt, jedesmal neues Barythydrat einzulegen. Um den Gasstrom zu beobachten, füge ich eine kleine Röhre hinter beide Röhren ein. Wenn man nur mit Kupferoxyd verbrennt, so ist es am besten, die beiden Absorptionsmittel zu vereinigen, so dass man anstatt des kleinen Rohrs mit festem Kalihydrat ein solches mit Barythydrat nimmt, wodurch man, wenn nöthig, den Kaliapparat vereinfachen kann, um den Druck zu verringern.

Mehr als 100 Analysen, welche mit solchem Barythydrat ausgeführt wurden, lieferten immer sehr gute Resultate. Im Universitätslaboratorium zu Lund ist nun dies Verfahren drei Jahr im Gebrauch.

Um aber die allgemeine Anwendbarkeit zu zeigen, habe ich im November und December vorigen Jahres in Lund 31 Kohlensäurebestimmungen aus der Luft damit gemacht. Die Luft wurde erst durch Baumwolle und Chlorcalcium geleitet, darnach durch zwei gewogene Röhren, die eine mit festem Barythydrat, die andere mit Chlorcalcium gefüllt, und zuletzt durch Barythydratlösung. Jedesmal wurden 50 Liter Luft in 5 Stunden vermittelst eines Aspirators durchgeleitet. In der Barythydratlösung hatte sich nur eine kaum wägbare Menge kohlensaures Barium gebildet, obgleich im Ganzen 1550 Liter Luft durchgeleitet waren. Ich will nicht den Raum in Anspruch nehmen, jede einzelne Bestimmung anzuführen, nur das Mittel 2.79 Vol., das Maximum 3.27 Vol. und das Minimum 2.37 Vol. gebe ich an, alles auf 1000 Vol. gerechnet. Das Resultat stimmt beinahe ganz mit den Beobachtungen, welche nach Pettenkofer's Methode von Schulze[1]) in Rostock gemacht worden sind. Er erhielt als Mittel von mehr als 1600 Bestimmungen 2.92 Vol. Kohlensäure. Kohlensäurebestimmungen aus der Luft sind somit sehr leicht ausführbar und können vielleicht in die meteorologischen Institute eingeführt werden. Man braucht ja nur zwei Wägungen an jedem Tage zu machen.

Uebrigens ist es leicht, die intensive Kohlensäureabsorption zu zeigen, dadurch dass man Kohlensäure in beliebig starkem Strome durch ein solches Barytrohr leitet, welches vorn und hinten mit einer Flasche verbunden ist. Man kann geraume Zeit die Säure durchleiten, ohne dass sich ein einziges Bläschen in der hinteren Flasche zeigt.

Ich glaube somit die allgemeine Anwendbarkeit des Barythydrats, in obengenannter Weise präparirt, als Absorptionsmittel für Kohlensäure, sei es zur quantitativen Bestimmung derselben oder zur Reinigung der Luft oder anderer Gasarten davon, z. B. im Reinigungsapparat bei organischen Verbrennungen, nachgewiesen zu haben.

[1]) Chem. C. Bl. 1872 und 1875.

48. C. Böttinger: Ueber Sulfoparabrombenzoësäure und Sulfometabrombenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor Kurzem (diese Ber. VIII, 1587) theilte ich der Gesellschaft mit, dass ich von Neuem die Untersuchung der Sulfoparabrombenzoësäure beziehentlich ihres Verhaltens beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron aufgenommen hätte, um die bei diesem Vorgange entstehende Tricarbonsäure einem genaueren Studium zu unterziehen. Gleichzeitig erwähnte ich, dass eine bei diesem Processe entstehende, von mir schon früher beobachtete Säure, welche aus einem in Wasser sehr schwer löslichen Bariumsalz abgeschieden war, Terephthalsäure sei. Im Nachfolgenden erlaube ich mir Näheres mitzutheilen.

Nachdem die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert war, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Es gelang mir eine ziemliche Menge Substanz zu gewinnen. Um die letzten Theile Aether und Wasser zu verjagen, erwärmte ich dieselbe in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade und bemerkte dabei die Sublimation grosser Krystallflitter, welche vollkommen sublimirter Benzoësäure glichen. Ohne weitere Reinigung verwendete Säure schmolz bei 118—119° und erwies sich das Sublimat bei weiterem Studium als Benzoësäure. Um den grössten Theil dieser Säure zu entfernen, erwärmte ich das Säuregemenge unter ständigem Befeuchten mit Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade, bis ich das Weggehen der Ersteren nicht mehr wahrnehmen konnte. Hierauf verwandelte ich die rückständige Säure durch Uebersättigen mit Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure in das Bariumsalz. Dem rückständigen kohlensauren Barium war eine kleine Menge terephtalsaures Barium beigemengt. Zur Entfernung der Verunreinigungen wurde aus dem löslichen Salz die Säure abgeschieden und von Neuem, wie beschrieben, in das Bariumsalz verwandelt, die Lösung desselben auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand successive mit kleinen Mengen Wasser behandelt. Die gesammelte Lösung wurde auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es schied sich eine Menge zu Drusen vereinigter Krystallnädelchen aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge, welche nur noch wenig Salz enthielt, durch Filtration getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt.

0.7736 Grm. Salz verloren beim Erhitzen bis 150° 14.58 pCt. H_2O.

Das getrocknete Salz enthielt 44.44 pCt. Barium.

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass das leicht lösliche Salz im Wesentlichen aus isophtalsaurem (dieses krystallisirt mit

$3H_2O$ und verlangt 15.24 pCt. H_2O und 45.5 pCt. Ba) neben kleinen Mengen benzoësaurem Barium bestand. Die Analyse der Salze von anderen Darstellungen führten zu ähnlichen Zahlen. In der That bestätigte dieses auch das Verhalten der das Salz bildenden Säuren. Nach einmaliger Sublimation war sie in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nach längerer Digestion löslich. Beim Erkalten der heissen Lösung schied sich die Säure in Form langer, haarfeiner Nadeln aus. Sie schmilzt vor der Sublimation und entsteht bei dem Processe in wesentlicher Menge.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die Sulfoparabrombenzoësäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron eine Tricarbonsäure liefert, deren Salz bei der hohen Temperatur unbeständig, nach der Bildung zerfällt in isophtalsaures, terephtalsaures, „benzoësaures" Salz. Die zu erwartende Tricarbonsäure wäre Trimellithsäure, deren Verhalten in dieser Richtung noch der Untersuchung bedurfte.

Ich habe früher hier erwähnt, dass das direct erhaltene rohe Säuregemisch (nach dem Entfernen der Benzoësäure) beim Kochen mit Wasser etwas Kohlensäure entwickelte, ebenso beim Kochen der Lösung des Bariumsalzes, neben einem organischen Salz, eine kleine Menge $BaCO_3$ abgeschieden wurde und daraus auf das Vorhandensein einer, wenn auch sehr kleinen Menge, unter diesen Umständen zersetzlichen Tricarbonsäure geschlossen. Dies scheint in der That auch der Fall zu sein, denn als ich eine kleine Menge roher Säure in eine Glasröhre einschloss und auf ca. 300° erhitzte, entwich beim Oeffnen der Röhre etwas Kohlensäure. Die Säure selbst war grösstentheils geschmolzen und überzog zum Theil die Röhrenwandungen in Form eines blättrigen Sublimats. Bei der Behandlung des Röhreninhalts mit Wasserdampf gingen nur Spuren Benzoësäure über, im Rückstande war viel Isophtalsäure und etwas Terephtalsäure leicht nachweisbar.

Diese Ber. VII, 1781 habe ich erwähnt, dass ich beim Schmelzen der Sulfometabrombenzoësäure mit ameisensaurem Natron eine höchst geringe Menge einer Säure gewonnen hätte, welche ich nach den citirten Eigenschaften (unter Reserve) für Termesensäure hielt. Die bei der Sulfoparabrombenzoësäure gemachten Beobachtungen liessen mir diese Annahme noch unwahrscheinlicher vorkommen. Ich wiederholte daher mit dem letzten Rest (5 Grm) von der früheren Untersuchung stammenden Säure den Schmelzversuch. Ausser grösseren Mengen Benzoësäure gelang es mir nur sehr wenig eine andere Substanz (nach den Eigenschaften wahrscheinlich Dicarbonsäure, jedoch nicht Phtalsäure) zu gewinnen, welche jedoch nicht das früher beschriebene Verhalten zeigte. Ich lasse daher die Natur jener Säure unentschieden (bei der Operation wurden aus 5 Grm. Säure 0.3 Grm. Benzoësäure ohne Zurechnung der unvermeidlichen kleinen Verluste

und etwa 0.05 Grm. bei hoher Temperatur unter theilweiser Schmelzung sublimirbarer Substanz gewonnen).

Diese Schmelzoperationen wurden sämmtlich bei sehr hoher Temperatur ausgeführt, da ich gefunden hatte, dass die Ausbeute an Carbonsäuren bei niedriger Temperatur ganz minimal ist. Ich halte daher die Beschreibung des folgenden Versuchs nicht für überflüssig.

25 Grm. ameisensauren Natrons wurden in einer im Luftbade stehenden Silberschaale geschmolzen und in die nach dem Wasserverlust bleibende Flüssigkeit 7 Grm. trocknes sulfoparabrombenzoësaures Kalium eingetragen. Die nur anfangs etwas teigige Masse wurde umgerührt und allmälig erbitzt. Bei 280° war der Schaaleninhalt vollständig trocken geworden. Eine kleine Probe entwickelte beim Uebergiessen mit etwas verdünnter Schwefelsäure nur Spuren schwefliger Säure, selbst dann, als jene Temperatur während einer Stunde constant erhalten wurde. Selbst bei längerem Erhitzen auf 300°, 320° und 360° entwickelte sich nur wenig mehr SO^2. Erst weit über der genannten Temperatur, schätzungsweise 400—420°, wurde der Schaaleninhalt wieder flüssig, er blähte sich auf und es fand lebhafte Blasenbildung statt. Auf dieser Temperatur wurde bei constantem Gasdruck 1½ Stunde belassen, die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt und herausgenommene Pröbchen mit Schwefelsäure geprüft. Die Entwickelung von SO^2 war immer eine sehr geringe. Nach Ablauf der genannten Zeit liess ich erkalten, löste den Schaaleninhalt in Wasser und fügte Schwefelsäure zu. Es entwich SO^2. Dieselbe wurde durch länger dauerndes Kochen der Flüssigkeit vollkommen verjagt und dann aus der erkalteten Lösung die Säure mit Aether ausgezogen. Während in den früher geschilderten Fällen beim Ansäuern der Schmelze ein Niederschlag aromatischer Säuren (neben etwas schwarzer Masse) erfolgte, war dies jetzt nicht der Fall und konnte beim Verdunsten des Aethers nur eine höchst geringe Menge Säuren gewonnen werden (0.02 Grm.). Dessenungeachtet gelang es, nach vorhergehender Sublimation (Benzoësäure war nicht vorhanden) Lösen des Sublimats in etwas Barytwasser, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Aufnahmen des Rückstandes mit 2 Tropfen H_2O, ein Bariumsalz in Lösung zu erhalten, dessen Säure nach erfolgter Abscheidung und Behandeln mit siedendem Wasser, in den die Isophtalsäure so sehr charakterisirenden Nadeln krystallisirte. Sie schmolz vor der Sublimation. Neben kohlensaurem Barium blieb ein schwer lösliches Bariumsalz zurück, dessen Säure wahrscheinlich Terephtalsäure sein durfte.

Aus diesen Angaben erhellt, dass bei den angewandten substituirten Benzoësäuren der Umtausch der substituirenden Gruppen oder Elemente gegen NaOOC erst bei sehr hoher Temperatur erfolgt, d. h. wenn also gar kein ameisensaures Natron mehr vorhanden sein

kann, wobei entweder directe oder Zerstörung der Umtauschprodukte erfolgt.

In meinem früheren Bericht habe ich erwähnt, dass die Sulfopara- und Sulfometabrombenzoësäure beim Schmelzen mit Kalihydrat eine und dieselbe Dioxybenzoësäure lieferten, zugleich die nämliche, welche Barth und Senhofer (A. Ch. Ph. 159, 217 und 164, 109) beim Schmelzen einer Disulfobenzoësäure mit demselben Reagenz erhalten hätten. Die Säure ist verschieden von der Protocatechusäure und wird von den genannten Forschern in folgender Weise characterisirt. Sie giebt mit $FeCl^3$ keine farbige Reaction, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt über 220° unter Zersetzung. Als Produkt dieser Zersetzung erhielten sie einen gelben, von ihnen weiter untersuchten Körper und fanden, dass sich die Säure beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löse und dass diese Lösung bei Zusatz von Wasser einen grünen, krystallinischen Körper ausscheide. Die Säure krystallisirt mit 1½ Molekül Krystallwasser. Die von mir erhaltene Säure stimmt in ihrem Verhalten mit diesen Angaben genau überein; es ist jedenfalls ein nur unwesentlicher Unterschied, dass sie erst bei 232—233° schmilzt und dann jene Zersetzungserscheinung zeigt.

Die genannten Forscher haben sich auf verschiedene Weise bemüht, durch Zersetzung ihrer Säure zu einem Dioxybenzol zu gelangen. Auch mir gelang dies nicht beim Erhitzen des Kalksalzes meiner Säure mit Aetzkalk. Ich versuchte hierauf die Säure durch Erhitzen mit etwas H_2O in einer zugeschmolzenen Röhre zu zersetzen. Zu dem Ende erhitzte ich 8 Stunden auf 215—225°. (Um den Druck der etwa gebildeten Kohlensäure unschädlich zu machen, fand ich zweckmässig, in die Einschmelzröhren eine zweite mit vorher stark erhitztem Barythydrat gefüllte Röhre einzuschachteln und im schräg stehenden Bomdenkasten zu erhitzen). In meinem Falle war dies jedoch überflüssig, denn beim Oeffen der Röhre war zwar kein Druck wahrzunehmen, es hatte aber auch keine eigentliche Zersetzung stattgefunden. Bei öfters wiederholten Versuchen mit vollkommen reiner (vorher in geeigneter Weise von Spuren anhaftenden Bioxybenzols befreit) konnte jedesmal die Bildung eines $FeCl^3$ grün färbenden Körpers in höchst minimaler Menge beobachtet werden. Ich schied denselben in folgender Weise ab. Die Säurelösung wurde mit saurem kohlensauren Natron abgesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers zeigte der Rückstand den Geruch eines phenolartigen Körpers, sublimirte in kleinen Blättchen, schmolz jedoch schon bei 98°. Die wässrige Lösung ertheilte $FeCl^3$ eine intensiv grüne Färbung, welche beim Behandeln der ersteren mit etwas Ammoniak oder $NaHCO^3$ in violett umschlug.

Schon Barth und Senhofer machen in ihrer oben citirten Abhand-

lung darauf aufmerksam, dass beim Schmelzen ihrer Disulfobenzoësäure mit KOH eine kleine Menge eines $FeCl^3$ grün färbenden Körpers entstehe. Das Nämliche findet auch bei meinen Schmelzoperationen statt. Ich habe diese Substanz gleichfalls zu isoliren gesucht und gefunden, dass sie genau die vorstehend beschriebenen Eigenschaften zeigt. (Obgleich die Menge dieses Körpers ein genaueres Studium nicht zuliess, glaube ich doch vermuthen zu dürfen, dass er identisch mit Brenzcatechin ist). —

Als ich die Dioxybenzoësäure mit KOH bei höherer Temperatur (250⁰) schmolz, konnte ich bei nachheriger Untersuchung keine (oder doch nur zweifelhafte Spuren) phenolartiger Körper finden, es scheint mir daher wahrscheinlicher, dass sich kleine Mengen der Disulfo- oder Sulfobromsäuren, während der Umsetzung ihrer substituirenden Glieder gegen (OH) unter Abspaltung von CO^2 zersetzen.

Diese Berichte VII, 1578 erwähnte ich bereits, dass bei der Sulforirung der Parabrombenzoësäure 2 Sulfosäuren entstehen, von welchen die eine ein schwer, die andere ein sehr leicht lösliches Bariumsalz liefert. Die das letztere Salz bildende Säure entsteht in sehr untergeordneter Menge und scheint identisch zu sein mit der schon von G. Weiss (A. Ch. Ph. 169, 28) erhaltenen, in dessen Säure die Sulfogruppe in der Orthostellung zum COOH zu stehen scheint, indem sie durch Oxydation aus β-Parabromsulfotoluol gebildet wird, welches seinerseits, nach der Eliminirung des Broms, „Orthotoluolsulfosäure", beim Schmelzen mit KOH, wesentlich Salicylsäure liefert. (Hübner und Post, A. 169, 59.) Es ist immer eine schwierige und zugleich missliche Arbeit, eine quantitative Trennung zweier Substanzen, deren Eigenschaften nicht allzuweit auseinander liegen, vorzunehmen, um so mehr, wenn die eine dazu in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Nichtsdestoweniger glaubte ich mich verpflichtet, diese Trennung, so weit möglich, zu bewerkstelligen. Zu dem Ende dampfte ich die Mutterlauge von ausgeschiedenen schwer löslichen Salz zur Trockne, erhitzte den Rückstand auf 160⁰ unter ständigem Umrühren und Zerdrücken zur Staubtrockne, befeuchtete das Pulver mit etwas Wasser und knetete es mit demselben zum Brei, hierauf wurde die Masse auf ein Filter gegeben und mit etwas H_2O ausgewaschen. Mit der gewonnenen Lösung wurde dieselbe Operation noch einmal vorgenommen. Dergestalt konnte ich sicher sein, das leicht lösliche Salz (1 — 2 Grm.) ziemlich rein zu erhalten. Es wurde in das Kalisalz verwandelt und dieses mit etwa 2 Grm. Kalihydrat geschmolzen. Nach längerem Erhitzen wurde die Schmelze in etwas H_2O gelöst, mit Schwefelsäure eingesäuert, wobei viel SO^2 entwich. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verjagt. Es hinterblieb eine ziemliche Menge Säure und gelang es mit Hülfe von etwas Wasser leicht, dieselbe in 2 Antheile zu zerlegen. Die schwer lös-

liche Säure documentirte sich nach ihren Eigenschaften als die oben beschriebene Dioxybenzoësäure, deren Bildung wahrscheinlich eine Folge von beigemengtem schwer löslichem Barium- resp. daraus dargestelltem Kaliumsalz; die nicht ganz reine, in H_2O ungemein leicht lösliche Säure färbt Eisenchlorid dunkel blauviolett, löst sich in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen und aus dieser Lösung wird durch Wasser nichts gefällt und zersetzt sich beim Schmelzen zwar auch, jedoch ohne Bildung eines gelben Sublimats. Aus später hervorleuchtenden Gründen halte ich es für geeignet, diese Sulfobrombenzoësäure von Neuem darzustellen, indem die daraus entstehende Dioxybenzoësäure noch nicht bekannt zu sein scheint und Interesse erregt. Bei der Prüfung, ob in Folge des Schmelzens dieser Säure mit KOH eine kleine Menge Bioxybenzol gebildet worden sei, ergeben sich geringe Spuren, welche $FeCl^3$ vorübergehend blauviolett färbten.

Synthese der Bioxybenzoësäuren.

Bekanntlich hat vor Kurzem Kolbe gezeigt, dass bei Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium oder Phenolkalium verschiedene Oxybenzoësäuren erhalten werden können. Derselbe zeigte als Grund dieses Verhaltens die eigenthümlichen Wirkungen von Na und NaOH gegenüber K und KOH. Es lag nun nahe auch für die Bioxybenzole diese Reactionen zu wiederholen um zu Dioxybenzoësäuren, vielleicht auch zu Dioxydicarbonsäuren zu gelangen. Die complicirtere Natur der Bioxybenzole und das leichte Zerfallen der Dioxybenzoësäuren mahnen bei diesen Operationen zu besonderer Vorsicht.

Einstweilen studirte ich das Verhalten des Resorcins gegenüber verschiedenen Mengen NaOH und Kohlensäure, sowie in geschmolzenem Zustande als auch in Xylollösung gegen Na und CO^2 und bemerkte, dass mich letztere Methoden wahrscheinlich glatt zu den gewünschten Körpern führte. Die erste Methode führte mich zwar ebenfalls zu einer Säure, deren Eigenschaften, soweit bis jetzt verfolgt, nicht sehr einladend sind, in hauptsächlichster Menge aber zu einem rothbraunen Körper (wahrscheinlich Farbstoff), welcher sich kaum in Wasser, beim Erwärmen mit H^2O und Na^2CO^3 zu einer dunkelbraunen, prächtig grün fluorescirenden Flüssigkeit löst und aus derselben von Säuren in Flocken abgeschieden wird. Beim Kochen mit conc. HJ, sowie beim Schmelzen mit KOH scheint er keine Veränderung zu erleiden.

Ich behalte mir für das Resorcin den Ausbau der geschilderten Versuche, sowie weiterer gegenüber K und dessen Abkömmlinge vor.

Bonn, 2. Februar 1875.

49. Moritz Traube: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 4. Februar.)

Es ist mir, nach einer einfachen Methode, die ich später ausführlicher darlegen werde, ebenfalls gelungen, eine reine[1]) Alkoholhefe darzustellen, die keine anderen Fermente, Bacterien, Milch- oder Essigsäurefermente u. s. w. enthält.

Bringt man eine Spur solcher Hefe in reines Hefedecoct, das vorher durch Kochen von allen organischen Keimen befreit wurde, so erscheint nach einigen Tagen am Boden des Gefässes ein ziemlich reichlicher Niederschlag, der aus ganz reiner Hefe besteht.

Da eine wässrige Hefeabkochung, wie Erhitzen mit alkalischer Kupferoxyd- und Indiglösung zeigte, keinen Traubenzucker enthält, so beweist diese Thatsache, dass die Vermehrung der Hefe weder an die Gährung, noch überhaupt an die Anwesenheit des Zuckers unbedingt geknüpft ist — ein Ergebniss, das auch mit meiner früheren Behauptung, die Hefe könne sich schon allein von Eiweissstoffen ernähren (s. d. Berichte 1874 S. 872 und 1875 S. 1391), in Uebereinstimmung steht.

Dieser Versuch gelingt mit gewöhnlicher, bacterienhaltiger Bierhefe nicht. Bringt man eine Spur davon in Hefeabsud, so vermehren sich nur die der Aussaat beigemengten Bacterien, die eine gleichzeitige Entwickelung der Hefezellen gänzlich verhindern und die Flüssigkeit in intensive, durch starke Trübung charakterisirte Fäulniss überführen.

Durch Aussäen in reinem (zuckerfreien) Hefeabsud kann man sonach fast noch sicherer, als durch das Mikroskop, feststellen, ob eine Hefe absolut frei von Bacterien ist.

Breslau, den 2. Februar 1876.

Correspondenzen.

50. W. Gibbs: Correspondenz aus Amerika.

(Eingegangen am 29. December 1875.)

1) Ueber eine neue optische Constante. Bringt man eine Platte von irgend einem durchscheinenden isotropen Medium in das Feld des Spectroskops in der Weise, dass die Hälfte des Strahlenbündels, welches auf das Prisma fällt, durch das Medium geht, die andere Hälfte durch eine gleiche Luftschicht, so sieht man eine Reihe von

[1]) Bekanntlich hat Pasteur eine solche Hefe zuerst dargestellt, aber sein Verfahren bis jetzt nicht näher beschrieben.

interferenten Bändern im Spectroskop, parallel den Fraunhofer'schen Linien. Die Zahl der Bänder zwischen zwei Spectrallinien, z. B. C und G, deren Brechungsindices n_1 und n_2 seien, kann durch die Formel:

$$z = \Theta \left[(n_2 - 1) \frac{1}{\lambda_2} - (n_1 - 1) \frac{1}{\lambda_1} \right]$$

gefunden werden, in welcher Θ die Dicke der Platte darstellt, λ_1 und λ_2 die Ausdehnung der Linien, deren Indices n_1 und n_2 sind. Wenn Θ als Einheit genommen wird, und z durch die Dichte des Mediums bei der Temperatur, für welche n_1 und n_2 gemessen worden sind, getheilt wird, so haben wir

$$I = \frac{z}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \left[(n_2 - 1) \frac{1}{\lambda_2} - (n_1 - 1) \frac{1}{\lambda_1} \right].$$

Ich nenne die Grösse I, als solche, die „interferente Constante". Sie drückt die Zahl der interferenten Bänder für eine Platte von der Substanz, deren Dichte gleich ist der Einheit der Dicke, aus. Ich fand, dass I unabhängig von der Temperatur ist, und dass sie als Constante jeder Substanz von bestimmter chemischer Constitution betrachtet werden kann. Bei der Untersuchung des Werthes und Charakters der Function I habe ich die von Wüllner (Pogg. Annalen Bd. CXXXIII, S. 1) gegebenen Daten angewandt, der die Dichte und den Brechungsindex verschiedener Substanzen bei bestimmten Temperaturen ermittelt hat. Meine Versuche zeigen, dass die Grösse z eine Linearfunction der Temperatur von der Form

$$z = a - b t^0$$

ist, während die Function I nahezu constant ist. Folgende Tabelle wird genügen dies zu zeigen.

Substanz	0°	10°	20°	30°	40°	48°
Wasser	287.1	286.3	285.9	285.8	285.8	—
Schwefelkohlenstoff .	495.2	494.3	—	—	—	493.6 (Siedep.)
Alkohol	389.4	—	—	389.6	—	—
Gesätt. Lös. v. $ZnCl_2$	228.7	—	228.9	—	229.2	—
Glycerin	315.2	—	—	—	314.6	—

Aehnliche Resultate wurden mit Mischungen einer gesättigten Lösung von Zinkchlorid und Wasser, von Glycerin und Alkohol und von Alkohol und Schwefelkohlenstoff erhalten. Diese Resultate liessen mich hoffen, dass die interferente Constante, wie oben angedeutet, sich mir als ein Mittel zeigte, im Laboratorium die Reinheit einer gegebenen Mischung zu erkennen. Die Werthe von I, welche ich angeführt habe, sind genügend, um zu zeigen, dass die interferente Constante einer Mischung gleich ist der Summe der interferenten Constanten ihrer Bestandtheile. Wenn P das Gewicht einer Mischung ist, p_1 und p_2 die relativen Gewichte ihrer Bestandtheile, I die inter-

ferente Constante der Mischnng, I_1 nnd I_2 die Constanten der Theile derselhen, so haben wir mit grosser Annähernng

$$PI = p_1 I_1 + p_2 I_2.$$

So sind für 3 verschiedene Mischnngen von Wasser mit einer gesättigten Lösung von Zinkchlorid, die sich durch Vergleich der beobachteten nnd herechneten Werthe von PI ergehenden Fehler in Procenten von PI

$$+ 0.06, \; - 0.27, \; - 0.27,$$

für drei Mischungen von Wasser und Glycerin sind die Fehler

$$- 0.07, \; + 0.05, \; + 0.20,$$

für vier Mischungen von Alkohol nnd Glycerin sind die Fehler

$$- 0.15, \; - 0.04, \; 0.00, \; + 0.16.$$

Mit Mischnngen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff sind die Fehler relativ grösser nnd zwar für die drei Fälle

$$+ 1.14, \; + 1.64 \text{ nnd } + 1.84.$$

Wüllner fand, dass Mischungen von Alkohol nnd Schwefelkohlenstoff, nachdem sie über Nacht in wohlverschlossenen Flaschen gestanden hatten, am andern Morgen andere Indices gaben wie frisch bereitete Lösungen.

Aus der Formel

$$PI = p_1 I_1 + p_2 I_2$$

wird, wenn man $P = 100$ setzt

$$100\, I = a\, I_1 + (100 - a)\, I_2.$$

Diese der Landolt'schen ähnelnde Formel setzt nns in den Stand, die Procente der zwei Bestandtheile einer gegehenen Mischung durch die drei interferenten Constanten zu hestimmen nnd giebt uns eine nene Methode der optischen Analyse an die Hand, die sich immer anwenden lässt, wenn die Unterschiede zwischen I_1 nnd I_2 genügend gross sind. Diese Methode gab für die ohen erwähnten Mischnngen von Wasser und Zinkchlorid, von Wasser nnd Glycerin, nnd von Alkohol nnd Glycerin geprüft, für Wasser nnd Zinchlorid die Fehler in Procenten Wasser

$$+ 0.23, \; - 1.23 \text{ nnd } - 1.12.$$

Mit Mischnngen von Wasser nnd Glycerin hetrugen die Fehler in Procenten Wasser

$$+ 0.72, \; - 0.52 \text{ nnd } 1.97,$$

nnd mit Mischnngen von Alkohol nnd Glycerin waren die Fehler in Procenten Alkohol

$$- 0.67, \; - 0.19, \; - 0.05, \; + 1.32.$$

Diese Zahlen scheinen mir zu zeigen, dass diese Methode weiterer Aushildnng fähig ist, nnd dass sie, wie die Landolt'sche, in Fällen,

wo chemische Methoden fehlen, nützliche Resultate geben wird. Es bestehen auch Beziehungen zwischen den interferenten Constanten bestimmter chemischer Verbindungen und denen ihrer sie bildenden Atome, und wenn man die in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen für die interferenten Aequivalente dieser Atome nimmt, so kann man die Aequivalente dieser Moleküle berechnen, wobei der Fehler 2 pCt. der Gesammtmenge nicht übersteigen kann.

Kohlenstoff	41.46	Phosphor	128.70
Wasserstoff	11.84	Arsen	201.90
Sauerstoff	27.28	Zinn	194.50
Chlor	85.85	Silicium	65.10
Brom	139.60	Kalium	75.29
Jod	236.30	Natrium	44.00
Schwefel	167.12.		

Für gewisse Fälle (z. B. für stark brechende Flüssigkeiten der aromatischen Reihe) können indessen die interferenten Aequivalente nicht angewendet werden. Fernere Untersuchungen werden dieses Resultat aber ebensogut erklären, wie die ähnlichen von Gladstone in dem Fall der sogenannten Brechungsäquivalente beobachteten Ausnahmen.

In einem andern Bericht habe ich eine andere Methode, Brechungsindices ohne getheilte Instrumente zu bestimmen, angegeben. In Bezug hierauf muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

2) Ueber eine neue galvanische Batterie ohne schädliche Dämpfe. Ich benutze seit einigen Jahren eine veränderte Bunsen'sche Batterie, in der die Salpetersäure durch eine Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure ersetzt ist. In dieser Batterie wird die entstehende N_2O_3 durch das Bichromat in dem Maasse wie sie entsteht zu Salpetersäure oxydirt, sodass keine rothen Dämpfe wahrzunehmen sind. Hr. S. P. Sharples fand die elektromotorische Kraft dieses Elements gleich der des Bunsen'schen, und ist das Nichtentstehen saurer Dämpfe ein wesentlicher Vortheil für Laboratorien. Kürzlich stellte ich eine andere Veränderung des Bunsen'schen Elementes her. Die Kohle befindet sich hier in einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat in Salpersäure. In diesem Falle lässt sich die Reaction durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken:

$$2NO_3H + 4H = N_2O_3 + 3H_2O$$

$$2NH_3NO_3H + N_2O_3 = 2NO_3H + 4N + 3H_2O.$$

Man sieht hieraus, wie sich die Salpetersäure in dem Maasse wie sie durch den nascenten Wasserstoff zerlegt wird zurückbildet. Eine nach diesen Vorschriften hergestellte Batterie ist vollkommen frei von salpetrigen Dämpfen und die Lösung ist lange Zeit brauchbar. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 löst das Mehrfache ihres eigenen Gewichtes an Ammoniumnitrat auf und wird allmählig dick-

flüssig. Hr. B. O. Peirce hat die elektrische Kraft und Spannnng des neuen Elements bestimmt und beide wie bei einer gewöhnlichen Bunsen'schen Batterie gefunden.

3) Ueber die Cobaltammoniumverbindnngen. Das Studium dieser Verbindnngen habe ich jetzt abgeschlossen nnd darüber in den Proceed. of the Americ. Acad. of Arts and Sciences Vol. X. und XI. ausführlich berichtet.

Die neuen, oder doch wenig nnd unvollkommen bekannten Verbindnngen sind in nachstehenden Formeln dargestellt, in denen X, NO_2 nnd A Ammoniak bedeuten.

Xanthocobaltreihe.

Chromat	$Co_2 A_{10} X_2 (Cr O_4)_2 + 2 H_2 O$
Dichromat	$Co_2 A_{10} X_2 (Cr_2 O_7)_2$
Jodosnlfat	$Co_2 A_{10} X_2 SO_4 J_2 + 2 H_2 O$
Hyperjodosulfat	$Co_2 A_{10} X_2 SO_4 J_4$
Nitrit	$Co_2 A_{10} X_2 (NO_2)_4 + 4 H_2 O$
Ammoniumcobaltnitrit	$[Co_2 A_{10} X_2] [Co_2 A_4 X_8]_2$.

Purpureocobaltreihe.

Basisches Nitrat	$Co_2 A_{10} O (NO_3)_4 + 6 H_2 O$
Chloronitrat	$Co_2 A_{10} Cl_3 (N O_3)_3 + Co_2 A_{10} (NO_3)_6$
Basisches Wolframmat	$Co_2 A_{10} O (WO_4)_2$
Oxalochlorid (Krok)	$Co_2 A_{10} Cl_2 (C_2 O_4)_2$
Neutrales Snlfat	$Co_2 A_{10} (SO_4)_3 + H_2 O$
Pyrophosphat (Braun)	$Co_2 A_{10} P_4 O_{13} + 21 H_2 O$
Ammoniumcobaltnitrit	$[Co_2 A_{10}] [Co_2 A_4 X_8]_3$
Cobaltnitrit	$[Co_2 A_{10} X_2]_3 [Co_2 X_{12}]_2 + 9 H_2 O$
Chloroflnosilicat	$Co_2 A_{10} (Si Fl_6)_2 Cl_2 + 3 H_2 O$
Goldchlorid	$Co_2 A_{10} Cl_6 + 2 Au Cl_3$
Antimonchlorid	$Co_2 A_{10} Cl_6 + Sb Cl_3$
Qnecksilberchlorid α	$Co_2 A_{10} Cl_6 + Hg Cl_2$
- β	$Co_2 A_{10} Cl_6 + 6 Hg Cl_2$

Roseocobaltreihe.

Snlfate α, β, γ	$Co_2 A_{10} (SO_4)_3 + 5 H_2 O$
Saures Snlfat	$Co_2 A_{10} (SO_4)_3 + SO_4 H_2 + 4 H_2 O$
Basisches Oxalosulfat	$Co_2 A_{10} O . C_2 O_4 . SO_4 + 7 H_2 O$
Saures Oxalobisulfat	$Co_2 A_{10} . C_2 O_4 . (SO_4)_2 + C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O$
Saures Oxalat	$Co_2 A_{10} (C_2 O_4)_3 + 4 C_2 H_2 O_4$
Quecksilberchlorid	$Co_2 A_{10} Cl_6 + 6 Hg Cl_2 + 4 H_2 O$
Snlfatochloroplatinat β, γ	$Co_2 A_{10} (SO_4)_2 Cl_2 + Pt Cl_4$
Sulfatochloroanrat β, γ	$Co_2 A_{10} (SO_4)_2 Cl_2 + Au Cl_3 + 4 H_2 O$
Oxalochloroplatinat	$Co_2 A_{10} (C_2 O_4)_2 Cl_2 + Pt Cl_4$.

Luteocobaltreihe.

Bichromat	$Co_2 A_{12} (Cr_2 O_7)_3 + 5 H_2 O$
Pyrophosphat	$Co_2 A_{12} P_4 O_{13} + 6 H_2 O$
Cobaltonitrit	$Co_2 A_{12} (Co_2 X_{12})$
Ammoniumcobaltonitrit .	$Co_2 A_{12} [Co_2 A_4 X_8]_3$
Sulfatochloroplatinat . .	$Co_2 A_{12} (SO_4)_2 Cl_2 + Pt Cl_4$.

In einem früheren Bericht habe ich auf drei metamere Cobaltamine aufmerksam gemacht. Ich habe jetzt festgestellt, dass es wenigstens fünf sind, welche folgende Formeln besitzen.

Metamere Salze.

Octaminsalz	$[Co_2 A_8 X_4] [Co_2 A_4 X_8]$	$= 2.\ Co_2 A_6 X_6$
Xanthocobaltsalz . .	$[Co_2 A_{10} X_2] [Co_2 A_4 X_8]_2$	$= 3.\ Co_2 A_6 X_6$
Luteosalz α	$[Co_2 A_{12}] [Co_2 X_{12}]$	$= 2.\ Co_2 A_6 X_6$
Luteosalz β	$[Co_2 A_{12}] [Co_2 A_4 X_8]_3$	$= 4.\ Co_2 A_6 X_6$
Erdmann's Salz. . .		$= 1.\ Co_2 A_6 X_6$

Alle diese Salze sind von constanter Zusammensetzung und schön krystallisirt. Ich halte es auch für sehr möglich, dass es noch zwei andere, mit dem besprochenen metamere Salze giebt. Hiermit im Zusammenhang will ich das neue Thalliumsalz

$$Co_2 X_{12} Tl_6 + 2 H_2 O$$

erwähnen, welches ich als schönes, scharlachrothes Krystallpulver erhielt.

Ferner ist die Entdeckung einer neuen Reihe mit den gewöhnlichen Roseocobaltsalzen isomerer Salze, welche die gelbe oder orange Farbe der Luteocobaltsalze besitzen, von Interesse, so dass wir nun mehr oder weniger vollständig drei verschiedene Roseocobaltreihen haben, vertreten durch das gewöhnliche, schwer lösliche Sulfat α, das lösliche Sulfat β und das gelbe Sulfat γ. Ich habe die Frage nach dem Unterschiede zwischen der Purpurecobaltreihe und der Roseocobaltreihe vollständig beantwortet und die ursprünglich von Genth und mir aufgestellte Behauptung der Verschiedenheit dieser beiden Klassen von Salzen anfrecht erhalten. Ich habe auch die Bildung und Darstellung der Cobaltamine untersucht und mich zu zeigen bemüht, dass, während der Vorschlag Blomstrand's, alle Cobaltamine unter rationelle Structurformeln zusammenzufassen der beste ist, er doch noch viel Willkührliches enthält, so Gruppen wie $Co_2 A_{10}$, $Co_2 A_{12}$ und $Co_2 A_8 X_4$. Man kann sie auf sehr verschiedene Weise formuliren, und alle diese Formeln drücken die Bildung und Stuctur der verschiedenen Salze ungefähr gleich gut aus. Ich muss in Bezug hierauf auf die Originalabhandlung verweisen, welche zu lang ist und zu viel Einzelheiten enthält, um einen kurzen Auszug zu gestatten.

Cambridge, 10. Dec. 1875.

51. A. Henninger, aus Paris, 11. Januar 1876.

Akademie, Sitzung vom 20. December.

Nach Versuchen des Hrn. A. de Hartzen enthält das Eucalyptusharz (der Rückstand der Destillation des alkoholischen Blätterauszuges) neben Fett, einen Gerbstoff und zwei Harzsäuren, von denen nur die eine durch Bleiacetat nnd Ammoniak gefällt wird. Die durch Bleiacetat nicht fällbare Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe.

Hr. P. Lagrange hat durch in grösserem Maassstabe (über 100 Kilogr. Syrnp) ausgeführte Versuche den Einfluss, welchen gewisse Salze auf die Krystallisation des Zuckers resp. Melassebildung ausüben, zu ermitteln gesucht.

Folgende Zahlen geben die Zuckermenge an, welche durch einen Theil des Salzes nmkrystallisirhar gemacht wird.

Chlornatrium	0
Chlorcalcium	0.5
Chlorkalium	3.0
Natriumsulfat	2.0
Kaliumsulfat	3.5
Natriumcarbonat	3.5
Kalinmcarbonat	3.5
Kaliumnitrat	5.5
Natriumnitrat	6.5
Natriumphosphat	5.0.

Hr. E. Dnvillier berichtet über die Zersetzung der Phosphate und Arseniate des Bariums nnd Bleis durch Salpetersäure. Diese Salze werden von Salpetersäure dann zersetzt, wenn die Menge der letzteren hinreichend ist, um das Barium- oder Bleinitrat unlöslich zu machen. Die Lösungen des Bariumphosphats und Bariumarseniats in Salpetersäure bleiben beim Verdünnen mit Wasser vollkommen klar, während die siedenden Lösungen der entsprechenden Bleisalze in Salpetersäure bei Zusatz von Wasser Nadeln von Bibleiphosphat oder Blättchen von Bibleiarseniat ausscheiden.

Hr. Th. Schloesing setzt seine Untersuchungen über den Kreislauf des Ammoniaks in der Natur fort nnd bespricht heute den Austausch zwischen ammoniakhaltiger Luft nnd Wasser. Er zeigt, dass das Dalton'sche Gesetz, wonach bei constanter Temperatur die in einer Flüssigkeit gelöste Gasmenge dem partiellen Drucke des Gases proportional sind, bei sehr geringem Drncke für das Ammoniumcarbonat nicht mehr gültig ist. Das Verhältniss zwischen dem Ammoniakgehalte der Luft und demjenigen des Wassers nimmt mit dem Drncke ab, während es nach dem Dalton'schen Gesetze con-

stant bleiben sollte. Enthält beispielsweise die Luft bei 18° 0.001 Milligrm. Ammoniumcarbonat pro Liter, so beträgt das Verhältniss 0.000034, während es bei einem Gehalt von 0.000025 Milligrm. an Ammoniumcarbonat pro Liter auf 0.000018 sinkt.

Andererseits nimmt die Ammoniakmenge, welche sich in Wasser löst, rasch ab, wenn die Temperatur steigt, wie aus folgenden Zahlen augenfällig hervorgeht.

Ammoniak im Cubikmeter Luft.	Temperatur.	Ammoniak im Liter Wasser.	
0.06 Milligrm.	5.3°	11.76 Milligrm.	Meerwasser
-	13.2°	4.21 -	Meerwasser
-	20.2°	2.45 -	Meerwasser
-	26.7°	1.35 -	Meerwasser
-	5.8°	11.58 -	reines Wasser
-	7.6°	7.41 -	reines Wasser
-	12.7°	5.03 -	reines Wasser
-	20.0°	2.56 -	reines Wasser

Hr. A. Boillot theilt der Akademie mit, dass ozonhaltige Luft die Fäulniss animalischer Stoffe während längerer Zeit verhindert.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben ein krystallisirtes Bormangan durch Erhitzen von Borsäure mit Kohlenmangan Mn_3C erhalten. Dasselbe bildet kleine, grauviolette Krystalle, von der Formel $MnBo_2$. Es löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwickelung, und zersetzt Wasser bei 100°: Quecksilberchlorid verwandelt es in Chlormangan und Borsäure unter Entwickelung von 1697 Cal. (per Gramm), während seine Bestandtheile in freiem Zustande 4184 Cal. entwickeln würden; bei der Vereinigung von Bor und Mangan (zu 1 Grm. Bormangan) werden folglich 2487 Cal. in Freiheit gesetzt. Boreisen mit 11 pCt. Bo entwickelt 1205 Cal. wenn man es mit Sublimat angreift; während sich nach den Bestandtheilen 1722 Cal. berechnen, die Differenz 517 Cal. stellt daher die bei der Verbindung verlorene Wärme dar. Für Boreisen mit 23 pCt. Bo erhält man in ähnlicher Weise $3097 - 1486 = 1611$ Cal. für die bei der Vereinigung von Eisen mit Bor (zu 1 Grm. Boreisen) frei gewordene Wärmemenge.

Das Bormangan besitzt hiernach die thermischen Eigenschaften einer beständigen chemischen Verbindung; Boreisen nähert sich in dieser Beziehung sehr dem Bormangan, so dass das früher besprochene verschiedene Verhalten des Mangans und Eisens gegen Kohlenstoff und Silicium, sich bei dem Bor nicht wiederfindet.

Aus weiteren thermischen Versuchen über Schwefeleisen und Phosphoreisen schliessen die HH. Troost und Hautefeuille, dass bei der Bildung des Schwefeleisens fast keine Wärme frei wird, während Phosphoreisen unter beträchtlicher Wärmeentwickelung entsteht.

Bei Schwefelmangan nnd Phosphormangan konnten ähnliche Bestimmnngen nicht gemacht werden, da diese Körper von Sublimat nur langsam angegriffen werden, was jedoch gerade zeigt, dass ihre Bildnng von Wärmeentwicklung begleitet ist.

Aus ihren thermischen Bestimmungen versuchen die Verfasser die wichtige Rolle, welche das Mangan in der Metallurgie spielt, zu erklären; dieselbe bernht auf folgende Thatsachen. Die Verbindung des Mangans mit Kohlenstoff, Silicinm, Bor, Phosphor nnd Schwefel entwickelt eine grössere Wärmemenge als die Bildung der entsprechenden Eisenkörper; andererseits oxydiren sich diese Manganverbindungen mit grosser Leichtigkeit und gehen rasch in die Schlacken über; endlich reducirt das Mangan das in der Masse vertheilte Eisenoxyd und verwandelt sich in das leicht verschlackbare Manganoxyd.

Hr. A. Joly hat das Niobiumoxyfluorid $NbOFl_3$ in kleinen, doppeltbrechenden Krystallen erhalten, indem er ein Gemenge von Niobsäure und Flussspath bei Hellrothglnth im Salzsäurestrom erhitzte.

Es ist ihm ferner gelungen, durch Anflösen von Tantalsäure in einer concentrirten Lösung von Fluorammonium ein

Ammoniumfluoxytantalat $TaOFl_3, 3NH_4Fl$

in Form regulärer Octaëder darzustellen. Enthält die Flüssigkeit freie Flnsssäure, so entsteht die Verbindung

$$TaOFl_3, 3NH_4Fl, HFl.$$

Das Ammoninmfluoxytantalat löst sich in reinem Wasser, die Lösnng trübt sich jedoch nach kurzer Zeit und enthält alsdann Ammoninmflnotantalat.

Das Kaliumfluoxytantalat konnte bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten werden, es bildet voluminöse Octaëder, welche durch reines Wasser augenblicklich zerstört werden.

Hr. A. Terreil beschreibt ein Verfahren znr Aufschliessnng von Silicaten mit Barythydrat (siehe meine letzte Correspondenz).

Hr. A. Clermont schlägt vor, zur Darstellnng der Trichloressigsäure concentrirte Lösungen von Chloral (2 Mol.) und Kaliumpermanganat (1 Mol.) zu mischen, von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abzufiltriren, die Flüssigkeit mit concentrirter Phosphorsäure zu versetzen nnd einfach der Destillation zu nnterwerfen. Es geht zuerst Wasser über nnd später, wenn die Temperatur 195° erreicht hat, destillirt reine Trichloressigsäure.

Die Akademie hielt am 27. December ihre jährliche feierliche Sitzung, in der die Preise für das verflossene Jahr vertheilt wurden.

Der Preis Lacarze wurde Hrn. P. A. Favre zuerkannt und der

Preis Jecker wurde Hrn. E. Grimaux zu Theil.

Akademie, Sitzung vom 3. Januar.

Hr. Berthelot hat die Verbrennnngswärme des Acetylens bestimmt, indem er dieses Gas in der Kälte durch eine alkalische Lösnng von Kaliumpermanganat oxydirte (siehe diese Berichte VIII, S. 1596), die dabei entwickelte Wärme ermittelte, und zuletzt durch Zusatz von Oxalsäure und verdünnter Schwefelsänre die Mischung auf einen bestimmten Endznstand zurückführte. Die Einzelnheiten des sehr eleganten Versuches des Hrn. Berthelot hier zu beschreiben ist mir nicht möglich und ich muss mich begnügen, einige Zahlenresultate anzugeben.

$$\underset{\text{(Gas)}}{C_2H_2} + \underset{\text{(Gas)}}{O_5} = \underset{\text{(Gas)}}{2CO_2} + \underset{\text{(Flüssigkeit)}}{H_2O} \text{ entwickelt } + 321 \text{ Cal.}$$

hieraus leitet man für die Verbindung von C^2 (Diamant) mit H^2 die Wärmeabsorption — 64 Cal. ab; für C^2 (in der Form von Holzkohle) berechnen sich — 58 Cal.

Die Bildnng von Oxalsäure aus Acetylen:

$$C_2H_2 + O_4 = C_2H_2O_4 \text{ (fest) entwickelt } + 260.8 \text{ Cal.}$$

Die Bildung von Essigsäure:

$$C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2 \text{ (krystallisirt) entwickelt } + 113.5 \text{ Cal.}$$

Die Bildnng der Ameisensäure nnd Kohlensäure:

$$C_2H_2 + O_4 = CH_2O_2 \text{ (krystallisirt) } + CO_2 \text{ (Gas) entwickelt } + 253.5 \text{ Cal.}$$

Die Synthese des Aethylens:

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \text{ entwickelt } + 56 \text{ Cal.}$$

Die Bildnng von Cyanwasserstoff aus Acetylen und Stickstoff:

$$C_2H_2 + N_2 = 2CNH \text{ (Gas) entwickelt } + 36 \text{ Cal.}$$

Endlich die Synthese des Benzols:

$$3C_2H_2 = C_6H_6 \text{ (flüssig) entwickelt } + 190 \text{ Cal.}$$

Die Hrn. Is. Pierre und E. Puchot beschreiben ein krystallisirtes Hydrat der Salzsäure, $HCl + 2H_2O$, welches sich beim Einleiten von Salzsäuregas in concentrirte nnd auf — 25° abgekühlte Salzsäure abscheidet. Die Krystalle, welche den Sodakrystallen gleichen, schmelzen bei — 18°.

Ein Gemenge von Schnee nnd känflicher Salzsäure bildet eine gnte Kältemischung; bei Anwendung von 500 Th. Schnee und 250 Th. Säure sinkt die Temperatur anf — 32°; kühlt man vorher die beiden Substanzen anf — 15° ab, so erreicht man eine Kälte von — 35°.

Hr. A. Rosenstiehl hat durch frühere Versuche dargethan, dass man beim Färben mit Alizarin und Purpnrin bessere Resnltate erhält, wenn man zn dem Bade eine äquivalente Menge Calciumbicarbonat setzt. Wenn die Temperatnr eines solchen Bades erhöht wird, so entweicht Kohlensäure, und es fällt ein Kalklack nieder, wodnrch eine gewisse Menge Farbstoff verloren geht. Lässt man jedoch

einen Strom Kohlensäure durch das Bad streichen, so verhindert man die Lackbildung nnd das Bad kann vollkommen erschöpft werden. Operirt man im Grossen, so zeigt sich nicht dieser vortheilhafte Einfluss der Kohlensäure, mau müsste denn zuviel Calciumcarbonat angewendet haben; bei grossen Flüssigkeitsmengen scheint daher die Kohlensäure nicht die Zeit zu haben, in die Luft zu entweichen, ehe das Bad erschöpft ist.

Das Calciumbicarbonat kann durch Calcinmacetat, ja sogar durch das Chlorid oder das Nitrat ersetzt werden. Das Alizarin zerlegt das Calciumsalz nnd fixirt sich als Calciumverbindung auf die Faser; die Flüssigkeit wird natürlich gleichzeitig sauer. Bei dem Calcinmacetat ist diese freie Sänre durchaus nicht schädlich nnd das Bad kann erschöpft werden; bei dem Calciumchlorid oder dem Nitrat tritt ein Moment ein, wo die umgekehrte Reaction anfängt stattzufinden, das heisst, wo die freie Salzsäure oder Salpetersäure hinreichend concentrirt ist, um den Kalklack zerlegen zu können; es fixirt sich alsdann keine weitere Menge Farbstoff auf der Faser.

Das Calcinmacetat bietet über das Bicarbonat den grossen Vortheil dar, dass man das Färbebad von Zeit zn Zeit dnrch Zusatz von Farbstoff und Calciumacetat wieder verstärken und folglich im concentrirten Bade also schneller nnd bei niedrigerer Temperatnr färben kann.

Hr. A. Millot beschreibt mehrere neue Phosphate des Eisens und Aluminiums, deren ich früher schon erwähnt habe (diese Ber. VII, S. 1446), ansser den dort angeführten Phosphaten bespricht Hr. Millot zwei weitere Salze:

$$3Fe_2O_3, 2P_2O_5 + 8H^2O \text{ nnd}$$
$$3Al_2O_3, 2P_2O_5 + 8H^2O,$$

welche man durch Fällen der sauren Lösung eines der anderen Phosphate mit Ammoniak erhält; man mnss einen zu grossen Ueberschuss an Ammoniak vermeiden, welche den anfänglich entstandenen Niederschlag zu einer klaren, dialysirbaren Flüssigkeit auflösen würde.

Hr. W. Oechsner beschreibt seine Versuche über die Hydrogenation des Aethylpropylketons, deren ich schon Gelegenheit hatte Erwähnung zu thun (diese Ber. VIII, S. 1195); in derselben Nummer der Berichte, in der meine Correspondenz erschien, veröffentlichte Hr. Völker eine kurze Notiz über denselben Gegenstand.

Das Jodid des neuen secundären Hexylalkohols siedet bei 164—166° und sein Acetat bei 149—151°.

Das neben dem Hexylalkohol entstehende Pinakon wird durch Schwefelsäure in ein zwischen 210 und 218° siedendes Gemenge von einem Pinacolin und einem Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{12}H_{22}$ verwandelt.

Hr. Oechsner hat begonnen, die Hydrogenation des Methylisobutylketons zu studiren.

Hr. A. Roussile schliesst aus einer Reihe Versuche, dass ein Ueberschuss von Ammoniaksalzen auf die Entwickelung der Pflanzen schädlich einwirke, wenn nicht gleichzeitig eine hinreichende Menge Phosphorsäure zugegen ist.

Hr. A. Bertrand bereitet Bromwasserstoffgas indem er Bromcalcium durch etwas verdünnte Schwefelsäure zersetzt; er wendet auf auf 100 Th. $CaBr_2$, 100 Th. H_2SO_4 und 50 Th. H_2O an. Nur beim Beginne der Reaction wird eine geringe Menge Brom in Freiheit gesetzt.

Man kann auch Bromkalium mittelst Phosphorsäure zersetzen; diese Säure zerstört, in concentrirter Form angewendet, theilweise den Bromwasserstoff; bei Gegenwart von Wasser entsteht jedoch nur im Anfange etwas freies Brom. Auf 100 Th. KBr wendet man zweckmässig 100 Th. syrupöse Phosphorsäure und 300 Th. Wasser an.

Die Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 7. Januar wurde durch die Wahlgeschäfte ganz ausgefüllt; es wurden ernannt:

Herr A. Gautier, Präsident,
- Debray, E. Grimaux, } Vice-Präsidenten,
- A. Millot, Vice-Secretair,
- A. Henninger, Bibliothekar,
- Berthelot, E. J. Cailliot, Ch. Friedel, E. Jungfleisch, } Ausschussmitglieder.

In der Nummer des *Bulletin de la Société chimique* vom 5. Januar finde ich eine Arbeit des Hrn. J. de Montgolfier über die Camphinsäure. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoffgas auf Natriumcampher bei 100—125°; so entsteht dabei durch directe Oxydation des Camphers

$$C_{10}H_{16}O + O = C_{10}H_{16}O_2.$$

Das Reactionsprodukt enthält neben Camphinsäure eine gewisse Menge Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ und harzartige Produkte.

Bei der Oxydation der Camphinsäure durch Kaliumpermanganat erhielt Hr. Montgolfier Camphersäure, eine syrupartige Säure, von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, eine bei 175° schmelzende Säure, wahrscheinlich Paratoluylsäure und endlich Essigsäure.

Hr. Montgolfier hat ferner ein Studium der Campher und Borneole verschiedenen Ursprungs vom Standpunkte des Rotations-

vermögens aus unternommen und veröffentlicht heute die ersten Resultate.

Beim Behandeln des gewöhnlichen Camphers mit einer unzureichenden Menge alkoholischen Kalis erhielt er ein Borneol, welches das Drehungsvermögen + 9.6° besass und bei der Oxydation wieder Campher von dem ursprünglichen Drehungsvermögen lieferten. Andererseits besass der bei der Behandlung mit Kali unangegriffene Theil des Camphers das initiale Drehungsvermögen.

Der Rosmarincampher [$(\alpha)_d$ = + 10.5°] gab, wenn man ihn auf ähnliche Weise durch alkoholisches Kali unvollständig in Borneol verwandelt, ein Borneol, welches das Drehungsvermögen — 2.66° (bei einem anderen Versuche — 1.75°) besass und bei der Oxydation einen Campher von dem Drehungsvermögen + 4.7° regenerirte. Das Drehungsvermögen des unangegriffenen Theils des Rosmarincamphers war dagegen auf + 13° gestiegen. Es scheint hiernach, dass der von Hrn. Montgolfier angewendete Rosmarincampher ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Campher ist und dass bei der Einwirkung des Kalis der linke Campher vorzugsweise in Borneol umgewandelt wird.

---

52. H. Schiff, aus Florenz, den 24. Januar 1876.

In einer längeren Abhandlung: „*Nuove ricerche tossicologiche per riconoscere gli alcaloidi venefici*" (Akten der Akad. zu Bologna Ser. III, Vol. VI) beschreibt F. Selmi nun in ausführlicher Weise, wie die bereits früher (Berichte VIII, p. 1198) erwähnten[1]), neu eingeführten Reagentien sich zu den einzelnen giftigen Alkaloïden verhalten, und wie diese Reactionen zur Unterscheidung einzelner Alkaloïde dienen können. Bezüglich der Reactionen des Bleitetrachlorids, des Manganoxydsulfats, und einer Lösung von Kaliumpermanganat und Goldchlorid in kalter concentrirter Schwefelsäure sind besondere tabellarische Uebersichten beigegeben und das Verhalten von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ist namentlich mit Rücksicht auf die Opiumalkaloïde studirt worden.

Die Bereitung und Verdünnung der Reagentien und die Versuchsbedingungen und Vorsichtsmaassregeln sind mit Sorgfalt angegeben; ich muss mich aber damit begnügen die für toxikologische Chemie sich Interessirenden auf diese reichhaltige Abhandlung hingewiesen zu haben. — Im Ausschluss an die Studien über Opiumalkoloïde bespricht dann Selmi die bekannte Schwierigkeit Morphin aus Gehirn und Eingeweiden abzuscheiden und mit Sicherheit zu erkennen (auch Gazz. chim. 1875, S. 396), sobald das Alkaloïd nur in geringer Menge vor-

---

[1]) Vgl. hierzu S. 151 dieses Heftes. W.

handen ist. Diese Schwierigkeit besteht nicht sowohl darin, dass geringe Mengen von Verunreinigungen die eigenthümlichen Reactionen des Morphins verändern und verdecken können, als vielmehr in der von F. Selmi entdeckten Thatsache, dass Gehirn und Leber des Menschen (auch des Ochsen) ein Alkaloïd enthalten, welches sich dem Morphin ganz ähnlich verhält. Dieses Alkaloïd besitzt in wässriger Lösung alkalische Reaction; es ist nicht in Aether, wohl aber in Amylalkohol löslich, reducirt Jodsäure und färbt sich mit Eisenchlorid bläulich, aber es wirkt auf Frösche nicht giftig. Ein genau ebenso sich verhaltendes und vielleicht damit identisches Alkaloïd hat Selmi in den grünen (nicht in den trocknen) Fruchtkapseln der Klatschrose entdeckt. Die ausführliche Beschreibung wie diese Alkaloïde abgeschieden und vom Morphin getrennt werden können, kann hier nicht wiedergegeben werden. Mit jodhaltigem Jodwasserstoff giebt Morphin nur sehr allmälig mikroskopische Krystalle, welche sich längere Zeit (von einigen bis zu 36 Stunden) erhalten, während das neue Alkaloïd sogleich Krystalle entstehen lässt, welche aber sehr rasch wieder verschwinden. — Wird ein Tropfen verdünnter Morphinlösung mit einem Tropfen einer kalt bereiteten Lösung von Mennige in Eisessig bei sehr gelinder Wärme verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, der durch orange in violett übergeht und schliesslich missfarbig wird. Mit dem neuen Alkaloïd, so wie mit den andern Opiumalkaloïden, erhält man in dieser Weise nur einen gelblichen, sich nicht weiter verändernden Rückstand. — Das morphinähnliche Alkaloïd konnte weder in den Fruchtkapseln des gewöhnlichen Mohns, noch im alkoholischen Opiumextrakt aufgefunden, andrerseits aus den Fruchtkapseln der Klatschrose keine Spur von Morphin erhalten werden. — Der Abhandlung sind drei Tafeln mit mikroskopischen Abbildungen beigegeben, welche sich namentlich auf die Reactionen mit jodhaltigem Jodwasserstoff beziehen.

Die auch im verdünnten Zustand granatrothe Lösung des Kalinmplatinjodids (deren Selmi sich namentlich bedient um Solanin und Solanidin, sowie Coniin und Nicotin neben einander zu erkennen) ist in verschlossenen Gefässen unveränderlich, sie giebt aber an andere Stoffe sehr leicht zwei Atome Jod ab und geht in gelbliches Kaliumplatinjodür über. Selmi empfiehlt dieses Verhalten für volumetrische Analysen statt der Jodlösungen von bekanntem Gehalt, welche ihrer Unbeständigkeit halber weniger bequem sind. Spuren von Ammoniak (im Regenwasser, sogar in mehrfach destillirtem) reichen hin, um einen aliqnoten Antheil der rothen Lösung zu zersetzen.

In einem Bericht pro 1875 der önologischen Versuchsstation zu Gattinara veröffentlicht Hr. B. Cerletti die Analysen von 200 Weinsorten aus der Provinz Navara. Derselbe hat im vorigen Jahre in den *Annali di viticoltura ed enologia* eine Zusammenstellung des Ge-

halts an Alkohol, freier Säure nnd festem Rückstand von 1600 italiänischen Weinen gegeben und denselben diesbezügliche Angaben über 517 östr.-ungarische, 911 deutsche, 362 russische, 46 nordamerikanische nnd 5 australische Weine beigefügt.

Dieselbe Zusammenstellnng enthält ausserdem noch Angaben über Alkoholgehalt und Rückstand von 16 kleinasiatischen und 8 griechischen, über Alkoholgehalt und specifisches Gewicht von 886 französischen, nnd über den Alkoholgehalt allein von 679 spanischen, 69 schweizerischen, 21 portugisischen und 41 afrikanischen Weinen; auch Jahrgang nnd Name des Analytikers ist überall angegeben. Auf die den Zusammenstellungen beigefügten Uebersichtstabellen, Bemerkungen und Schlüssen ist hier nicht weiter einzugehen.

A. Moriggia und A. Battistini (gazz. chim.) haben auf's Neue Versuche darüber angestellt, in wie fern aus Leichentheilen, welche nach dem gewöhnlich zur Abscheidnng von giftigen Alkaloïden angewandten Verfahren behandelt werden, giftig wirkende Substanzen ausgezogen werden können. Es gelang ihnen dies sowohl aus frischen als auch namentlich aus mehr oder weniger verfaulten menschlichen Leichen.

Es werden die beobachteten Vorsichtsmaassregeln nnd Vorversuche einzeln angegeben. Sie haben die nach dem üblichen Verfahren ausgezogenen alkaloïdartigen Substanzen zu Versuchen mit Meerschweinchen nnd Fröschen verwandt, ohne jene Substanzen dem mehrfachen Reinigungsverfahren unterworfen zu haben, weil bei letzterem und überhaupt an der Luft jene Körper sich rasch verändern nnd bei dem Versuch einer systematischen Reinigung ihre giftige Wirkung verlieren. Aus ähnlichem Grunde wurde auch bei gegen acht Monate alten Leichentheilen nur noch wenig von den giftig wirkenden Substanzen vorgefunden. Letztere gehen wenig in den Aether, leicht aber in Amylalkohol über. Die Autoren machen besonders darauf aufmerksam, dass sie zu ihren Untersuchungen weit grössere Mengen von Leichentheilen verwandt haben, als dies gewöhnlich bei gerichtlichen Untersuchungen der Fall ist, und dass die Vergiftungssymptome des nicht öfter gereinigten nnd concentrirt angewandten Extrakts verschieden seien von denjenigen der meisten giftigen Pflanzenakaloïde. Für den umsichtigen Chemiker nnd Physiologen behalte also der Nachweis giftiger Alkaloïde durch den Versuch mit lebenden Thieren seinen ungeschmälerten Werth, besonders dann, wenn die Versuche vom Verdauungskanal aus vorgenommen werden können. Das cadaverische Gift wirke nämlich von hier aus sehr viel schwächer als bei subcutaner Einspritzung.

Die vorstehenden Befunde finden im Allgemeinen Bestätigung in den weiter vorgeschrittenen Arbeiten von F. Selmi, über welche mir vorerst nur eine vorläufige briefliche Mittheilung vorliegt. Aus mensch-

lichen Leichen, welche nach 1, 3, 6 und 10 Monaten ausgegraben wurden, hat Selmi mehrere stark alkalisch reagirende Alkaloïde abgeschieden, welche alle mit jodhaltigem Jodwasserstoff charakteristisch krystallisirende Verbindungen bilden. Von drei in Aether löslichen, nicht giftigen Alkaloïden wird eines durch Kohlensäure ausgeschieden. Ein nicht in Aether, wohl aber in Amylalkohol lösliches Alkaloïd wirkt in hohem Grade giftig und bringt bei Kaninchen Tetanus, starke Pupillenerweiterung, Herzlähmung und raschen Tod hervor. Alle diese Körper geben die allgemeinen Alkaloïdreactionen und verändern sich leicht an der Luft. Letzteres ist auch bei den aus dem Gehirn und aus der Klatschrose ausgezogenen Körpern der Fall. Für eine Darstellung dieser letzteren Substanzen in grösserem Maassstabe hat Selmi ebenfalls bereits Vorkehrungen getroffen. — Es ist noch zu bemerken dass sowohl bei den Untersuchungen von F. Selmi als auch bei denjenigen von Moriggia und Battistini die allgemeiner bekannten stickstoffhaltigen, krystallinischen Umsetzungsprodukte der Eiweisskörper durch die Abscheidungsmethode selbst ausgeschlossen sind.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über Aldehydderivate von organischen Basen hatte ich im Jahre 1871 D. Amato veranlasst die Einwirkung von Chloral auf Anilin zu studiren. Er erhielt dabei eine Base $CCl^3 . CH(NH . C^6H^5)^2$ (Gazz. chim. 1871, p. 376, diese Berichte V, p. 291), welche Base gleichzeitig auch von O. Wallach erhalten worden war. Letzterer macht darauf aufmerksam, dass diese Base sich weder mit Säuren verbinde, noch ein Chloroplatinat bilde, während das von mir erhaltene Aldehydderivat sich vollkommen wie eine Base verhält (nicht so die Derivate höherer Aldehyde). Amato (Gazz. chim.) hat nun diese Differenz ausgeglichen und nachgewiesen, dass die vom Chloral abstammende Base sowohl im trocknen Zustand, als auch in wenig Wasser suspendirt, als auch in Aether gelöst, sich direct mit einem Molekül H Cl zu einem krystallinischen, unzersetzt flüchtigen Chlorhydrat verbindet, dessen alkoholische Lösung mit alkoholischem Platinchlorid einen goldgelben, krystallinischen Niederschlag eines (19 pCt. Pt enthaltenden) Chloroplatinats liefert, während Wallach nur Anilinchloroplatinat erhielt. Das Chlorhydrat kann ausserdem im trocknen Zustand noch ein zweites Molekül H Cl aufnehmen, welches oberhalb 60° sich wieder abtrennt. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 196°, löst sich in Alkohol leichter als die freie Base und die Lösung färbt und verändert sich allmälig schon in der Kälte, weit rascher in der Wärme. Das Chloralderivat ist also das vollkommene Analogon des einen der früher von mir erhaltenen Aldehydderivate des Anilins.

A. Moriggia und G. Ossi haben beobachtet, dass das Amygdalin, auch ohne Gegenwart von Emulsin, namentlich bei Pflanzen-

fressern giftig wirken kann. Die Umwandlung des Amygdalins finde im Dünndarm und Blinddarm statt.

Moriggia und Battistini beschäftigen sich mit der bereits früher durch verschiedene Forscher eingehender studirten Thatsache, dass angesäuerte, schleimfreie Galle, das Eiweiss, den Leim, die Peptone und ähnliche Körper fällen und dass das Präcipitat sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder leicht auflöst. Auch Alkaloïde und Glycoside verhalten sich gegen Galle wie Eiweisskörper.

Eine Arbeit von A. Oglialoro über Cubebenöl, über welche ich bereits früher (diese Berichte VIII, p. 1357) berichtet habe, ist auch im letzten Heft der Gazz. chim. (V, p. 467) abgedruckt.

---

53. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1493. W. Baker und J. Unvin, Scheffield, Engl. „Vernickeln auf galvanischem Wege."

Datirt 29. April 1874. P. P.

Folgende Zusammensetzung wird für das Bad vorgeschlagen:

Nickelsulfat	100	Pfund
Weinsteinsäure	53	-
Aetznatron	14	-
Wasser	100	-

1534. W. H. M. Blews, Birmingham. (Dr. J. E. de Vry, im Hag, Holland.) „Reinigung käuflichen Chinoïdins."

Datirt 1. Mai 1874.

Die Reinigung wird mit unterschwefelsaurem Natron zu Wege gebracht und man verfährt folgendermaassen. 324 Gwthl. käuflichen Chinoïdins (d. h. das aus den Mutterlaugen des Chinins abgeschiedenen braunen Harzes) werden in 1670 Thl. verdünnter Schwefelsäure — 50 Schwefelsäure, Rest Wasser — gelöst; der Lösung setzt man, nach vorgegangenem Erbitzen, Aetznatron bis zum Alkalischwerden der Mischung zu, und trägt hierauf die Lösung von unterschweflichsaurem Natron ein. Auf drei Theile Chinoïdin werden 1—6 Theile Hyposulfat gewommen. Der durch den letztgenannten Zusatz entstandene dunkle syrupartige Niederschlag wird, nach Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit heissem Wasser gewaschen. Die Waschwasser werden der Mutterlauge zugefügt, die Flüssigkeit wird dann erhitzt und mit einem Ueberschuss von Aetznatron versetzt; es fällt nun das gereinigte Alkaloïd, das Chinoïdin, als weiche, gelbe, klebrige Substanz zu Boden; man wäscht sie aus, löst sie in dünner Schwefelsäure, und bringt diese Lösung bei 100° zur Trockne. Die so gewonnene brüchige gran-gelbe Masse, die sehr hygroscopisch ist, muss in wohl verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden.

Schwefelsaures Chinioïdin, wenn rein, muss in allen Verhältnissen in Wasser löslich sein, und die Lösung muss gegen blauen Litenus alkalisch reagiren.

1550. Sir F. C. Knowles, Lovells Hill, Grafschaft Berk, Engl. „Gas für Heizzwecke."

Datirt 2. Mai 1874.

Das zu benutzende Gas ist Kohlenoxyd und werden für dessen Darstellung die folgenden Methoden vorgeschlagen:

1) Calciniren von Kalkstein, Kreide und dergl. und Reduciren[1]) der freigesetzten Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

2) Erhitzen eines Gemenges von Braunstein und irgend einer Kohlenart in Retorten. Die Mengenverhältnisse seien derart, dass auf 6 Theile Kohlenstoff 8 Theile Sauerstoffs frei würden. Das entstandene Kohlenoxydgas wird in geeigneten Gasometern aufgefangen; die Retortenrückstände wirft man, in noch heissem Zustande, in Wasser, damit die nunmehr an Sauerstoff ärmere Manganverbindung, die abgegebene Menge Sauerstoff aus dem Wasser sich vereinigen möge.

3) Erhitzen eines Gemenges von Chilisalpeter und Kohle, wie oben, in Retorten. In diesem Falle erhält man Stickstoff als Begleiter des Kohlenoxydes. Die ebenfalls entstehende Kohlensäure wird durch das Natron gebunden, und die so gewonnene Soda besitzt, nach dem Auslaugen, einen hohen Grad von Reinheit, namentlich ist sie frei von Schwefelverbindungen.

Für alle drei Fälle wird der Zusatz von etwas Torf angerathen. Durch diesen Zusatz wird dem Kohlenoxyde ein brenzlicher Geruch ertheilt, wodurch dann etwaig entweichendes Gas (in Haushaltungen u. s. w.) leichter entdeckt würde.

1566. R. Gottheil, Berlin. (Rheinische Dynamit-Fabriks-Gesellschaft in Opladen.) „Verbesserte Nitroglycerin-Verbindung."

Datirt 4. Mai 1874.

Die Verbesserung besteht im Zusatze eines Kohlenwasserstoffs, z. B. Naphtalins, von welch letzterem man 2 bis 3 Theile auf 100 Nitroglycerin nimmt. Es werden zwei Mischungsvorschriften gegeben.

	I.	II.
Infusorienerde	23 pCt.	20 pCt.
Kreide	2 -	3 -
Oben erwähnte Lösung von Naphtalin in Nitroglycerin	15 -	70 -
Schwerspath	— -	7 -

1583. T. Jackson, Clayton bei Manchester. „Wiedergewinnung von Schwefelsäure."

Datirt 5. Mai 1874.

Es handelt sich hier um die Wiedergewinnung solcher Säure, die im Gange eines Fabrikationsprocesses mit Salpeter und Salzsäure, insbesondere aber mit einem flüssigen Kohlenwasserstoffe verunreinigt worden ist. Zum Fortschaffen letztgenannter Beimengung wird der Gebrauch eines Oxydationsmittels, wie Chlor, salpetrige Säure und dergl., vorgeschlagen.

1606. W. C. Nanzle, Bull Point bei Devonport, Engl. „Schutzfirniss für Metall."

Datirt 7. Mai 1874.

Das wesentlich Specifische dieser hauptsächlich aus Harz, Terpentinöl und Theer bestehenden Composition ist die Beimischung von Schwefel.

1607. A. Privat, Paris. „Alkohol-Destillation."

Datirt 7. Mai 1874.

Mechanische Verbesserungen im Destillationsapparate, wodurch ein von Fusel reinerer Alkohol erhalten wird.

1614. A. V. Newton, London. (G. Tardani, Rom.) „Seifenfabrikation."

Datirt 7. Mai 1874.

Es wird zuerst mit gelöschtem Aetzkalk eine Kalkseife bereitet, und diese dann, nach Entfernung des Glycerins, mit Soda versetzt. Man erhält so Natronseife und

[1]) Nicht gesagt wie? D. B.

kohlensauren Kalk; der letztere wird in üblicher Weise calcinirt und der Aetzkalk dann wieder verarbeitet.

Statt der Kalkseife mag auch eine Bleiseife dargestellt werden, die beim nachherigen Zersetzen mit Soda, Bleiweiss geben würde.

Es wird angerathen der Mischung von Talg, Aetzkalk und Wasser eine kleine Menge, etwa 1 pCt. Soda zuzusetzen, um die Verseifung zu beschleunigen.

1628. E. P. H. Vaughan, London. (Dr. R. Künzel, Blasewitz, Sachsen.) „Metallcomposition für Achsenlager und andere der Reibung unterworfene Maschinentheile.“

Datirt 8. Mai 1874.

Es handelt sich hier um die bereits bekannte Phosphorbronze, und es werden für bezüglich ein weicheres und ein härteres Material die folgenden Bestandtheile angegeben:

	Weichere Composition.	Härtere Composition.
Phosphor	$\frac{1}{2}$ — 3 pCt.	$\frac{1}{4}$ — 2 pCt.
Blei	4 — 15 -	4 — 15 -
Zinn	4 — 15 -	4 — 15 -
Zink	— -	8 — 20 -
Kupfer	In der zu 100 -	erforderlichen Mengen.

1662. G. Luce, Marseille. „Reinigung von Blei.“

Datirt 11. Mai 1874.

Durch die geschmolzene Masse von rohem Blei wird comprimirte Luft geleitet. Der atmosphärische Sauerstoff oxydirt die Beimengungen, die dann auf die Oberfläche kommen, und hinterlässt ein gereinigtes Metall, das in üblicher Weise entsilbert wird.

1672. J. H. Johnson, London. (Charles Juron und Genossen, Paris.) „Bereitung der Aetzalkalien aus ihren Carbonaten.“

Datirt 11. Mai 1874.

Die Carbonate werden in gereinigten Gefässen der Einwirkungen von überhitztem Wasserdampf ausgesetzt. — Die Kohlensäure wird ausgetrieben und Aetzkali bleibt zurück.

1687. J. Pollak, Wien. (Lengsfeld, Wien.) „Präservirung von Dotter.“

Datirt 12. Mai 1874.

Die Dotter werden sorgfältig zusammengerührt, der Masse werden einige Tropfen Pfirsichöl zugesetzt, man breitet selbe dann auf Zinkplatten in dünnen Schichten aus und trocknet in auf nicht mehr als 40° erhitzten Kammern. Die Zinkplatten werden, vor dem Auftragen der Dottermasse, mit etwas Pfirsichöl, oder auch Wachs bestrichen. Auf etwa 200 Eidotter nimmt man bloss einen Tropfen Pfirsichöl.

1705. A. M. Clark, London. (J. L. Fröster, Paris.) „Concentrirtes Bier.“

Datirt 13. Mai 1874.

Man dampft irgend ein Bier bis zur Syrupconsistenz, oder auch zur Trockne ein. Soll concentrirtes Bier zur Verwendung kommen, so löst man es in der entsprechenden Menge Wassers, setzt etwas Hefe zu und lässt fünf Tage lang gähren, worauf das Bier zum Trinken bereit ist.

Wird Bier mit besonderer Rücksicht auf Concentriren gebraut, so nimmt man die geringst mögliche Menge von Wasser zum Einmaischen.

1742. E. Königs und J. Henderson, Irvine, Schottl. „Darstellung von Glaubersalz u. s. w."

Datirt 16. Mai 1874.

Die Modification und Combination früherer Patentproecsse. (853/1871 [1]), 1305/1871 [2]), 1642/1871 [3]), 571/1872 [4]).

1762. J. J. Laveissière, Paris. „Raffination von Metallen, namentlich Kupfer."

Datirt 18. Mai 1874.

Bessemer's Idee auf Kupfer u. s. w. angewandt.

1770. J. D. F. Hald, London. (F. S. Frölich, Christiania, Norwegen.) „Präservirung von Milch."

Datirt 19. Mai 1874.

Die Milcb wird in einem verzinnten eisernen Gefässe gefüllt nnd so einer Temperatur von etwa — 17° C. ausgesetzt. Man löthet die Gefässe, nachdem sie längere Zeit dieser Kälte ausgesetzt worden waren, zu nnd packt sie, umgeben von Filz, in hölzerne Fässer, in denen sie in den Handel kommen.

1800. J. A. Cicognani, London. (Baron A. Podesta, Genua.) „Entsilbern von Blei."

Datirt 21. Mai 1874.

Die Grundzüge des Processes sind:

1) Schmelzen des Bleies im Tiegel nnd Abschöpfen.

2) Eintragen von Zink und Abscböpfen des silberbaltig gewordenen Zinkes.

3) Erhitzen des entsilberten Bleies im Flammenofen behnfs Abtreibnng von zurückgebliebenem Zink.

4) Rösten anf geneigtem Heerde des abgeseböpften Zinkes bebufs Ausschmelzen des Bleies.

5) Uebertragung des Silbers aus dem in 4. behandelten Zink in eine geringe Masse von Blei.

6) Cnppelirnng des in 5. gewonnenen reichen Bleies.

7) Verarbeitung der in 5. resnltirenden Schlacke.

1839. J. G. Tongue, London. (P. A. Saffard, Paris.) „Unzerstörbare Dinte."

Datirt 25. Mai 1874.

Die Dinte ist ein inniges Gemenge von fein vertbeilter Kohle in Wasserglaslösung. Die Proportionen sind:

Lampenscbwärze	1 Gwtb.
Kalisilicat (syrupdick) . . .	12 -
Ammoniakflüssigkeit (käuflieb)	1 -
Destillirtes Wasser	38 -

1841. E. C. Prentiel, Stowmarket, Grafschaft Suffolt, Engl. „Fabrikation von Salpetersäure."

Datirt 25. Mai 1874.

In der üblichen Darstellung der Säure aus Kali- oder Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure wird der Znsatz irgend eines der wobl bekannten Oxydationsagentien (Chlorate, Permanganate, Braustein u. s. w.) vorgesehlagen. Zweck dieses Zusatzes

[1]) Diese Berichte IV, 893.

[2]) Diese Beriebte V, 122.

[3]) Diese Berichte V, 162.

[4]) Diese Berichte VI, 38.

ist, die niedrigen Stickstoffoxyde, die in diesem Verfahren auftreten, zu Salpetersäure zu oxydiren.

Die neue Methode wird speciel zur Wiedergewinnung der Salpetersäure aus dem bei der Schiessbaumwollbereitung zurückbleibenden Säuregemisch angerathen.

1846. J. H. Johnson, London. (E. P. Eastwick, New-York.) „Hefepulver und selbstgährendes Mehl."

Datirt 26. Mai 1874.

Für die Hefe sind die folgenden Bestandtheile angegeben:

Thonerdasulfat	150 Gwth.	
Sodabicarbonat	80	-

für das selbstgährende Mehl:

Thonerdesulfat	150	-
Sodabicarbonat	80	-
Chlornatrium	100	-
Zucker	100	-
Mehl	170	-

1847. N. W. Wheeler, New-York. „Gewinnnng des Eisens aus seinen Erzen."

Datirt 26. Mai 1874.

Die fein gepulverten Erze fallen durch den hohen Schornstein des zur Reduction dienenden Flammenofens auf den Heerd, wo sie, durch die Wirkung der aufsteigenden Gase, schon theilweise reducirt anlangen.

1858. J. H. Johnson, London. (E. Peckham, Antwerp, Staat New-York, V. St.) „Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen."

Datirt 28. Mai 1874.

Reduction der Erze mittelst Kohle ohne Schmelzen; Ausschmelzen nach Reduction, und Verrichtung beider Operationen in einem Ofen, um das reducirte Metall gegen die Wirkung der atmosphärischen Luft zu schützen.

1870. J. Duncan, London. (M. Weinrich, Wien.) „Zucker-Raffination."

Datirt 28. Mai 1874.

Gepulverter Zucker wird mit etwas Ultramarin vermengt und dann in eigenthümlich construirten Centrifugalmaschinen der Wirkung von Wasserdampf ausgesetzt. Um Syrup in ähnlicher Weise zu behandeln — ausgenomman, dass selbem kein Ultramarin zugesetzt wird — lässt man ihn, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und Einengen in Pfannen, in Formen laufen und in ihnen erstarren.

1874. S. de Nomaison, Perigueux, Frankreich. „Entschwefeln von Coaks."

Datirt 29. Mai 1874.

Das Entschwefeln wird durch Waschen des Coaks mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, bewerkstelligt.

1967. G. T. Beilby, Mid-Calder, Schottl. „Reinigung von Mineralien."

Datirt 6. Juni 1874.

Man setzt dem Oele so viel Schwefelsäure zu als erforderlich, um basische Beimengungen zu binden, trennt von den entstandenen Sulfaten, setzt Braunstein oder sonst ein Oxydationsmittel zu, erhitzt, lässt absetzen, decantirt, behandelt den Abguss wie zuerst mit Schwefelsäure, und fährt wie vorhin fort.

1989. J. Duncan, London. „Zucker-Raffination."
Datirt 8. Juni 1874.

Rohzucker jeden Ursprungs, wird mit so viel Kalk versetzt, als erforderlich, um bei nachherigem Erhitzen allen Traubenzucker zu zerstören. Man fügt dann verdünnte Schwefelsäure bis nahe zur Neutralisation zu, und vollendet diese mittelst Thonerdesulfat, welches bis zur entschiedenen Säurereaction eingetragen wird. Den nunmehrigen Säureüberschuss stumpft man mittelst Kreide ab. Es folgen nun Erhitzen, Filtriren und all die übrigen Stadien der Raffination.

1995. A. M. Clark, London. (E. Cré, Lyon, Frankreich.) „Stempeldinte."
Datirt 8. Juni 1874.

Ein filtrirtes Gemenge von

Farbstoff	2.9	Pfund
Weingeist (50°)	44	-
Glycerin	83	-

wird als vorzügliche Stempeldinte beschrieben.

2006. W. R. Lake, London. (A. P. Meylert, New-Britain, Conn., V. St.) „Fabrikation von Bleiweiss."
Datirt 9. Juni 1874. P. P.

Verbesserungen des in Pat. Spec. 218/1873 [1]) beschriebenen Verfahrens.

2009. J. Castelaz, Crumzfall Vale Chemical Works, bei Manchester. „Anilinderivatfarbstoff."
Datirt 10. Juni 1874.

Rohes Anilin wird mit Schwefelsäure und Kalibichromat auf etwa 120° C. erhitzt und aus dem Oxydationsproducte werden verschiedene Farbflüssigkeiten mittelst Wasser, Alkohol u. s. w. ausgezogen.

Werden mit diesen Flüssigkeiten gefärbte Gewebe und Garne in ammoniakalische Kupferlösung, oder in ein Chromsalzbad, getaucht, so erhält man eine feine schwarze Farbe.

2016. W. Hunt, Castleford bei Normanton, Engl. „Darstellung von Glaubersalz."
Datirt 10. Juni 1874.

Anmerkung des Berichterstatters. Nichts weiter als eine höchst unbedeutende Modificationen des Verfahrens von Hargreaves und Robinson, Pat. Spec. 1753/1871 [1]) und spätere Verbesserungen.

2018. J. Hargreaves und J. Robinson, Widnes bei Liverpool. „Darstellung von Glaubersalz."
Datirt 10 Juni 1874.

Handelt von verbesserter Construction der Oefen, in denen nach dem bekannten Verfahren der Patentinhaber [2]) Kochsalz mittelst Schwefligsäure und Luft in Glaubersalz überführt wird.

2024. C. J. Crosfield und J. Barrow, Liverpool. „Reinigung von in der Zucker-Raffination gebrauchter Thierkohle."
Datirt 10. Juni 1874.

Die benutzte Kohle wird mit der Lösung eines sauern Phosphorsäureselzes, am besten dem Ammoniaksalze, ausgewaschen, und dann gebrannt. In manchen

[1]) Diese Berichte VII, 1466.

[2]) Diese Berichte V, 164.

Fällen dürfte ein vorgängiges Waschen mit verdünnter Salzsäurelösung angezeigt sein.

2030. G. J. Jacobson, Schiedam, Holland. „Seifenfabrikation."
Datirt 10. Juni 1874.

Zur Bereitung einer guten, billigen Hausseife wird die folgende Vorschrift patentirt:

Oelsäure	4	Gallonen
Aetzalkalilauge . .	2	-
Wasser	10	-

2032. Dr. A. Herzen, Florenz. „Präservirung von thierischen Nahrungsmitteln."
Datirt 11. Juni 1874.

Die zu bewahrenden Substanzen werden in einer Lösung von

150	Gewichtstheilen	Borsäure,
80	-	Borax,
15	-	Kochsalz,
5	-	Salpeter,
in 2000	-	Wasser

24—36 Stunden lang weichen gelassen und darauf in Fässer u. s. w. gepackt.

2040. J. Miller und G. Miller, Aberdeen, Schottl. „Reinigung von Paraffin."
Datirt 12. Juni 1874.

Das rohe Paraffin wird zuerst mit heissem Wasser behandelt, damit die leicht schmelzbaren Beimengungen eliminirt werden, und dann mit gebrannter schwefelsaurer Magnesia zusammengeschmolzen, um die dunkle Farbe fortzuschaffen. Das zurückbleibende Material ist nunmehr hart und bloss gelblich gefärbt; Behandlung mit Thierkohle führt zu vollständiger Weisse.

2047. A. B. Mc. Grigor, Glasgow. (J. M. Robertson, Melbourne Australien.) „Künstlicher Baustein."
Datirt 12. Juni 1874.

Sand, gepulverte Schlacke oder Glas, gebrannter kieselhaltiger Thon und dergl. wird, unter Zusatz von hydraulischem Cement, mit dünner Chlorcalciumlösung zu einer plastischen Masse angerührt, und diese dann unter hohem Drucke zu Ziegeln, Blöcken u. s. w. geformt. Die so geformten Materialien werden auf feuchtem Sande der Wirkung der Atmosphäre überlassen.

2062. F. J. Mackie, London, C. A. Faure und G. Trench, Faversham. „Sprengmittel."
Datirt 18. Juni 1874.

Zu Pulver reducirte Schiessbaumwolle gemengt mit variablen Mengen von Salpeter, oder auch Salpeter und chlorsaurem Kali.

2064. A. Parkes, Gravelly Hill bei Birmingham. „Silberähnliche Legirung."
Datirt 18. Juni 1874.

Kupfer	70
Mangan	30
Zink	20—35,

geben eine silberweisse Legirung, die sich bei Rothgluth walzen und hämmern lässt. Hat man die zu bereitende Legirung keiner hohen Temperatur auszusetzen, so wird die folgende Zusammensetzung für selbe vorgeschlagen:

Kupfer	49
Mangan	21
Eisen	5 — 10
Zink	5 — 10.

Es werden noch einige andere Proportionen erwähnt. Das für diese Legirungen erforderliche Loth besteht aus:

Kupfer	7
Mangan	3
Silber	1 — 2.

2071. C. Rumpff, New-York. (F. Bayer, F. Weskott und A. Siller, Barmen in Rheinpreussen.) „Darstellung von Anthrachinon und Alizarin."

Datirt 15. Juni 1874.

Reines Anthracen wird mit Braunstein — etwa 4 bis 5 Theile des letztern auf 1 Theil des erstern — der Destillation unterworfen. Das bei diesem Vorgange entstandene Anthrachinon wird, unter Anwendung von Hitze, in Nordhäuser Schwefelsäure gelöst; die Lösung mit Kreide neutralisirt; der Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen; die Lösung von anthrachinondischwefelsaurem Kalk mit Soda vermengt; das gebildete in Lösung bleibende Natronsalz vom kohlensauren Kalk durch Absetzenlassen und Decantiren getrennt; die Natronsalzlösung unter Zusatz von Aetznatron zur Trockne eingedampft, und der Rückstand bis zu dem Punkte geschmolzen, wo eine Probe in Wasser gelöst blau-violett erscheint. Man löst, nachdem dieses Stadium erreicht worden, die Masse in Wasser und scheidet aus der Lösung mittelst irgend einer Säure das Alizarin ab.

2077. R. S. Newall, Newcastle-on-Tyne. „Condensiren von Salzsäuregas."

Datirt 15. Juni 1874.

Die Condensation, oder eigentlich Absorption, soll durch zerstäubtes Wasser in Kammern bewerkstelligt werden. Das Zerstäuben wird durch das heftige Anprallen eines Wasserstrahles gegen eine sehr flache Platinschale erzeugt.

2079. P. Curie, London. „Gewinnung von Anthracen."

Datirt 16. Juni 1874. P. P.

Um die Ausbeute an Anthracen zu vermehren, wird vorgeschlagen den als Quelle dienenden Kohlenwasserstoffen Schwefel zuzufügen und dieses Gemenge dann bei der üblichen Temperatur zu destilliren.

2083. J. H. Johnson, London. (T. A. Breithaupt, Paris.) „Hopfenöl."

Datirt 16. Juni 1874.

Man destillirt das flüssige Oel, indem man durch den in einen Cylinder gepackten Hopfen einen auf 100° C. erwärmten Luftstrom passiren lässt. Der entölte Hopfen wird, wie üblich, comprimirt und so versandt.

Ein Tropfen Hopfenöl soll für je zwei Gallonen Bier genügen.

2145. T. Robinson, Widnes bei Liverpool. „Darstellung von Glaubersalz."

Datirt 20. Juni 1874.

Weitere Verbesserungen im mechanischen Theile des Hargreaves-Robinson Processes.

2160. B. Hunt, London. (A. F. C. Reynoso, Paris.) „Präservirung von pflanzlichen und thierischen Nahrungsmitteln."

Datirt 22. Juni 1874.

Die aufzubewahrenden Substanzen werden bei sehr niedrigen Temperaturen mit comprimirten Gasen (Schwefligsäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Leuchtgas) behandelt.

2181. B. Hunt, London. (A. F. C. Reynoso, Paris.) „Bereitung von Ozon und Anwendung dieser Bereitungsart zur Darstellung von Schwefelsäure."

Datirt 23. Juni 1874.

Man lässt den electrischen Funken durch comprimirten, auf sehr niedriger Temperatur gehaltenen Sauerstoff schlagen. Operirt man in ähnlicher Weise mit einem geeigneten Gemenge von Schwefligsäure und atmosphärischer Luft, so soll Schwefelsäure entstehen.

2187. B. R. Croasdale, Philadelphia, V. St. „Appretur für Säcke, die zum Packen von Guano oder Düngphosphaten dienen sollen."

Datirt 23. Juni 1874.

Die am besten aus Jute gefertigten Säcke werden in Kalkmilch getränkt, ganz leicht an der Luft getrocknet, in eine Mischung von 3 Theilen Oel und 1 Theil Paraffin getaucht, und zwischen Walzen durchpassiren gelassen.

2242. J. Imray, London. (H. Kühne, Magdeburg.) „Causticiren von Soda und Potasche."

Datirt 29. Juni 1874.

Handelt von mechanischen Verbesserungen, die einen verminderten Gebrauch von Wasser zum Waschen des Niederschlages von kohlensaurem Wasser bezwecken.

2243. G. Bischof, Glasgow. „Wasser-Filter."

Datirt 29. Juni 1874.

Verbesserungen im mechanischen Theile des vom Erfinder früher schon patentirten Filters 38/1873.[1])

2248. J. Burrell, Hammersmith bei London. „Schutzanstrich für Schiffsböden."

Datirt 29. Juni 1874.

Gemisch variabler Verhältnissmengen von Zinnober, Zinkcarbonat, Mennig, Arsenik, Bleiacetat, Zinkoxyd, Kreide, Harz, Petroleum und Trockenfirniss. Eine Vorschrift möge als Beispiel dienen:

Zinnober . .	15
Zinkcarbonat .	10
Harz	20
Kreide . . .	15
Arsenik . . .	10
Trockenfirniss .	10
Petroleum . .	8
Bleiacetat . .	2
Mennig . . .	10
	100.

[1]) Diese Berichte VII, 1464.

2251. T. Thomson, Glasgow. „Imitationsleder.
Datirt 30. Juni 1874.

Man erhitzt ein Gemenge von

Leim	16	Gewichtstheile,
Wasser	16	-
Rapsöl	4	-
Glycerin	8	-
Leinöl (gekochtes)	18	-

bläst atmosphärische Luft durch die geschmolzene Masse, um das Leinöl zu oxydiren und das Wasser so viel als möglich auszutreiben, streicht dann die Masse auf Papier oder Leinwand auf, lässt an der Luft kühlen und trocknen, und taucht schliesslich in Gerbsäurelösung. Vor dem Trockenwerden presst man, wenn es gewünscht wird, Ornamente und dergl. auf die Composition.

---

54. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Journal für praktische Chemie.
Bd. 12, Heft 9.

Drechsel, E., Dr. Ueber die Oxydation von Glycocoll, Leucin und Tyrosin, sowie über das Vorkommen der Carbaminsäure im Blute. S. 417.
Kolbe, H. Zur Verständigung. S. 426.
Weddige, A. Ueber die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Oxalsäuremethyläther. S. 434.
Kolbe, H. Chemischer Rückblick auf das Jahr 1875. S. 436.
Morawski, Th. Zur Erinnerung an Johann Gottlieb. S. 436.
Schneider. Zur Erinnerung an Anton Schrötter. S. 449.
Kämmerer, Hermann. Zur Erinnerung an Ludwig Carius. S. 455.
Winkler, Clemens. Zur Erinnerung an Theodor Scheerer. S. 459.
Habermann. Zur Erinnerung an Heinrich Hlasiwetz. S. 468.
Nachträgliche Mittheilung des Ablebens von Emil Kopp.

II. Dingler's polytechnisches Journal.
(Bd. 219, Heft 1.)

Reynolds, G. H. in New-York. Gesteinsbohrmaschine. S. 33.
Exner, W. F., Dr., Prof. Verfertigung platter Zündhölzer in Schweden. S. 35.
Lohren, A. Die Beschlüsse des internationalen Kongresses für einheitliche Garnnumerirung in Turin. S. 36.
Ramdohr, L. Ueber Dumont's Maschinen für Ziegelfabrikation. S. 46.
Bode, Friedrich. Ueber mechanische Röstöfen. S. 53.
Amerikanische Oefen zur Destillation der Zink-, Silber- und Bleilegirung. S. 60.
Kick, Friedrich. Gegenbemerkungen zu Prof. H. Meidinger's „Grundsätze der Galvanoplastik". S. 61.
Busemer, J. W. Meidinger's galvanisches Element. S. 63.
Schinz, C. Construction der Perkins'schen Wasserheizung. S. 68.
Muencke, Rob. Ein Thermo-Regulator für Trockenkästen. S. 72.
Vogel, Herm. W. Ueber die Absorptionsspectra verschiedener Farbstoffe, sowie über Anwendung derselben zur Entdeckung von Verfälschungen. S. 73.
Delachanal, B. und Mermet, A. Neue spectro-elektrische Röhre. S. 81.
Le Tellier. Apparat zur Reinigung des Wassers für Dampfkessel, Druckerei, Färberei etc. S. 83.
Witz, G. Ueber Eieralbumin und Blutalbumin. S. 84.
Ackermann, Richard. Das Verhalten des Titans zu Eisen. S. 86.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

Bd. 24, Heft 11 u. 12.

Brimmer, Carl. Ueber die chemischen Bestandtheile der Angelica-Wurzel. S. 641.
Vogel, A. Ueber den Nachweis der Salpetersäure im Trinkwasser durch Goldpurpur. S. 666.
v. Bibra. Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte, und über Silberchlorür. S. 668.
Schmidt, A. Fichtelit und Retén in den Torfmooren des Fichtelgebirges. S. 686.
Frickhinger, Herm. Dysodil im Ries, chemisch untersucht. S. 689.
Hilger, A. Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen. S. 698.
Johst, Julius. Ueber den Einfluss stickstoffreicher Düngung auf den Alkaloid-Gehalt einiger Pflanzen. S. 709.
Wittstein, G. C. Pharmakognostisch-anatomische, chemische und medicinische Untersuchung der Coto-Rinde. S. 712.

IV. Gazzetta chimica italiano.

Anno V. Fasc. IX e X.

Amato, D. Azione del clorale anidro ed idrato sull'anilina. p. 461.
Oglialoro, A. Studj sull'essenza di pepe cubebe. p. 467.
Moriggia, A. e Battistini, A. Sulla velenosità naturale dell' estratto di cadavere umano. p. 472.
Associazione francese pel progresso delle Scienze. Congresso di Nantes. p. 478.
Heumann, C. Sulla teoria delle fiamme illuminanti. p. 497.

V. Annales des mines.

T. V, 1re Livraison de 1875.

Ledoux, Ch. Memoire sur les mines de soufre de Sicile.
Mouget, L. Note sur les gisements de bitume fossile des environs de Zaho, Kurdistan.
Achard, Arthur. De la transmission et de la distribution des forces motrices à grande distance au moyen de l'air comprimé et de l'eau sous pression. (deuxième parti).
1) Note sur deux accidents par asphyxie, survenus, les 13. septomber et 15. novembre 1874 dans la houillère de Beaubaun (Loire).
2) Note sur les dangers que parait présenter la poussière de houille dans les mines, même en l'absence de grisou.
Vital. Recherches sur l'inflammabilité de poussières de charbon.

T. VII, IIe Livraison de 1875.

Burthe, P. L. Note sur les fractures qui ont présidé à la formation des filons aurifères de Gonde et sur les relations géométriques qui définissent leur structure.
Henrteau, E. Note sur un procédé d'affinage de l'or argentifère, en usage aux établissements de la monnaie de Sidney et de Melbourne.
Sauvage, E. De l'exploitation et de la préparation de l'anthracite en Pennsylvanie.
Grand, L. Note sur le traitement métallurgique des minerais à Freyberg.

T. VII, 3e Livraison de 1875.

Mallard, E. De la vitesse avec laquelle se propage l'inflammation dans un mélange d'air et de grisou, et de la theorie des lampes de sûreté.
Table des matrières du tome VII.
Statistique de l'industrie minérale de France. (1874)
Statistique des accidents survenus en 1874 dans les exploitations minérales de la Grande-Bretagne et de l'Irlande.
Fabrication de l'acier Bessemer à l'usine de Seraing (Belgique).

VI. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

XXIII. Bd., Lief. 1 und 2.

Schubert. Die nutzbaren Lagerstätten von Inowraclaw.
Giesler, E. Das oolitbische Eisensteinvorkommen in Deutsch-Lothringen.
Bingmann. Aufschluss eines Stein- und Kalisalzlagers bei Peine.
Hancbecorne. Die kohlenführenden Bildungen in der Provinz Schonen und auf der Insel Bornholm.
Versucbe und Verbesserungen beim Bergwerksbetriebe in Preussen während der Jahre 1873 und 1874. (Nach amtlichen Quellen zusammengestellt.)
Uebersicht der Produktion der Berg- und Salzwerke im Preussischen Staate für das Jabr 1874.
Uebersicht der Produktion der fiscalischen Berg- Hütten- und Salzwerke im Preusischen Staat f. d. Jahr 1874.

Lief. 3.

Schondorff. Coaksausbente und Backfähigkeit der Steinkohlen des Saarbeckens.
Scbondorff. Schädlichkeit der Fettschmierung von Dampfcylindern.
Cramer. Geschichte der Königlichen Eisengiesserei zu Berlin. Die Bergwerksindustrie und Bergverwaltung Preussens im Jahre 1874. (Nach amtlicben Quellen.) Anhang. Statistik des Hüttenbetriebes f. d. Jahr 1874.

VII. Annales de Chimie et de Physique.

V. sér. Avril 1875. — T. IV.

Des Cloizeaux. Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques et sur un procédé pour distinguer immédiatement les uns des autres.
Berthelot. Dissolution des acides et des alcalis.
Sainte-Claire Deville, H. et Debray, H. Du ruthénium et de ses composés oxygénés.
Scbnetzler, J. B. De l'action du borax dans la fermentation et la putréfaction.
Ditte, A. Dosage de l'acide borique.
Risler, Eug. De la durée de l'action des engrais d'après un Mémoire de M. Lawes, de Rotbamstedt.
Table de Matières du Tome IV.

V. sér. Mai 1875. — T. V.

Bertbelot. Description de divers appareils employés dans les expériences calorimétriques.
Champion, P., Pellet, H. et Gernier, M. Application de l'électricité à l'inflammation des fourneaux de mines torpilles etc., et à l'industrie minière. — Appareils et amorces électriques.
Boussingault. Analyses comparées du biscuit de gluten et de quelques aliments féculents.
Peligot, Eug. Sur les matières salines que la betterave à sucre emprunte au sol et aux engrais.
Peligot, Eug. Remarques sur les substances minérales contenues dans le jus des betteraves, et sur la potasse qu'on en extrait.

V. sér. Juin 1875. — T. V.

Boussingault. Études sur la transformation du fer en acier par la cémentation.
Trève et Durassier. Recherches sur les rapports existant entre la nature des aciers et leur force coercitive.
Durassier. Note relative au choix des aciers.
La Cour, Paul. Sur l'emploi du diapason dans la télégraphie électrique.

V. sér. Juillet 1875. — T. V.

Berthelot. Sur le chaleur de combustion des acides formique et oxelique.
Berthelot. Recherches thermiques sur le chlore et sur les agents d'oxydation et de réduction.
Neyreneuf, V. Sur le rôle, dans les phénomènes électriques, des substances isolentes en contact avec les corps conducteurs.
Chaumont, Dr. de. Sur la théorie de la ventilation.
Müntz, A. Sur les ferments chimiques.

V. sér. Aout 1875. — T. V.

Berthelot. Recherches thermiques sur la série du cyanogène.
Lippmann, G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires.
Jeannel, Dr. Note relative à l'influence des racines des végétaux vivants sur la putréfaction.

V. sér. Septembre 1875. — T. VI.

Ribau, J. Des carburee térébéniques et de leurs isomères.
Rayet, G. Les cadrans solaires coniques.
Müntz, A. & Ramspacher. Mémoire sur le dosage du tannin.
Bouchardat, G. Etude sur la mannite.
Lesueur, P. O. E. De l'emploi du Zink comme désincrustant à l'intérieur des chaudières à vapeur.
Bourgoin, Edm. Ethylène chorobromuré, Isomérie de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré.
Bourgoin, Edm. Note sur la préparation de l'éthylène perchloré.

V. sér. Octobre 1875. — T. VI.

Berthelot. Sur les oxydes de l'azote.
Berthelot. Sur la formation thermique du bioxyde de baryum et de l'eau oxygénée.
Riban, J. Des carburee térébéniques et de leurs isoméries. (Suite.)
Dumas, E. Note sur la nature de la piere de touche.
Coppet, de. Theorie de la surfusion et de la sursaturation, d'aprés les principes de la Theorie mécanique de la chaleur.

V. sér. Novembre 1875. — T. VI.

Berthelot et Louguinine. Acides gras et chlorures acides.
Riban, J. Des carbures térébéniques et de leurs isoméries (Suite.)
Bichat, E. Mémoire sur l'induction.
Houzeau, Auguste. Dosage volumétrique de l'acide carbonique.
Cailletet, L. Influence de le pression sur la combustion.

V. sér. Décembre 1875. — T. VI.

Berthelot. Sur quelques problèmes de Mecanique moléculaire.
Berthelot. Sur le pertage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions.
Berthelot. Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène: amylène.
Berthelot. Sur une nouvelle classe de composés organiques, les carbonyles, et la fonction véritable du camphre ordinaire.
Berthelot. Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire.
Riban, J. Des carbures térébéniques et de leurs isoméries. (Fin.)
Cazin, Achille. Mémoire sur les effets thermiques du magnétisme.
François Jules. Mémoire sur la genèse des eaux minerales et emanations salines des groupes nord du Caucase.
Table des Matières du tome VI. (V. sér.).

—

Nekrolog.

Max Mey.

Am 2. Januar 1875 starb zu Davos-Dörfli der Chemiker Max Mey, geb. zu Sebnitz i. S. 1846. May war ein junger Mann von ausgezeichneter Befähigung, dem ernstesten Eifer für die Wissenschaft und sehr scharfem Verstande. Seine akademische Bildung erwarb er sich auf den Universitäten Heidelberg und Leipzig. Im Herbst 1870 ging er nach Bonn, um als Privatassistent in das Kekulé'sche Laboratorium einzutreten, hier traf ihn leider schon nach wenigen Monaten eine schwere Lungen- und Brustfellentzündung, von welcher er sich nicht mehr vollständig erholen sollte. Es wechselten nun, bedingt durch den Charakter der sich entwickelnden Lungenschwindsucht, Perioden eifriger wissenschaftlicher Thätigkeit mit solchen tiefer Abgespanntheit und ruheloser Furcht vor dem immer mehr andringenden Leiden. Ein längerer Aufenthalt in Aegypten und Italien und mehrere in Davos zugebrachte Winter konnten keine dauernde Besserung mehr bewirken, und Mey starb sanft am 2. Januar d. J. in Davos, noch in der letzten Stunde seines Lebens beschäftigt mit der Correctur einer kleinen Brochüre, welche im Verlage von Hirschfeld in Leipzig erscheint. Das kleine Werkchen, unter dem Titel „zur Therapie und Antiologie der Lungenschwindsucht" verdankt dem oft, Freunden gegenüber, geäusserten Wunsch des Verfassers Anderen seine Leiden zu ersparen, seine Entstehung; competente Beurtheiler rühmen die Klarheit und Schärfe der darin ausgesprochenen Ansichten. Im persönlichen Verkehr war Mey eine durchaus liebenswürdig angelegte Natur, ein aufopferungsfähiger Freund und beseelt von dem wärmsten Interesse für alles Schöne und Gute. Carstanjen.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Februar 1876.

General-Versammlung.

Zu der am Sonnabend, den 26. Februar 1876, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr, im Saale der Bergakademie stattfindenden ausserordentlichen General-Versammlung ladet ergebenst ein **A. W. Hofmann,**
zt. Präsident.

Tagesordnung:

Bericht der Statutencommission.

Ein Abdruck des zur Discussion kommenden, von der Commission berathenen Statutenentwurfs nebst Amendements, so wie andrerseits statutenmässig eingebrachter Vorschläge war in einer besonderen Beilage dem letzten Hefte eingelegt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 14. Februar 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. O. F. M. Websky, Professor an der Universität, Königin Augustastrasse 34,

Carl Rathke, Apotheker, Alexandrinenstrasse 40;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Schrauf, Professor an der Universität, Dr. Johann Oser, Professor, 45 Kärnthnerstrasse, Heinrich Fischer, Assistent am Polytechnicum, Wladimir Densel, Polytechnicum, } Wien,

Wilhelm Küsel, Chemiker d. Patent-Kalifabrik Stassfurt,

A. H. Scott White, High School, Nottingham,

W. J. French Smith, 3 Ritterflor, Göttingen,

Emil Bennemann, Otto Schulze, Ludwig Wenghöffer, Albert Scholwien, Alfred König, Friedrich Schmid, Ernst Blankenhorn, } Phys. chem. Lab. des Herrn Prof. Wiedemann, Leipzig,

Heinrich Schmidt, Assistent, Ludwig Spiegelberg, Apotheker, Paul Driessen, } Schule für prakt. Chemie, Mühlhausen i. E.,

Dr. A. Schrohe, Carl Beck, } Universitätslaboratorium zu Tübingen,

Aghornáth Chathopádyáy, aus Calcutta, 11 Poppelsdorf, P. Phillips Bedson aus Manchester, 144 Meckenheimerstrasse, Hans Leo, 3 Erste Fährgasse, } Bonn a. Rh.,

Dr. W. Siepermann, Adr. Bäcker Mathai, Weidenhausen bei Marburg,
H. Ritter von Perger, Alizarinfabrik Przibram, Ullrich u. Co., Königsberg b. Eger (Böhmen).

Nachdem sich die Versammlung auf Aufforderung des Präsidenten in das Laboratorium der Bergakademie begeben hatte, zeigte Hr. Schad daselbst einen Fletcher'schen Gasofen in Thätigkeit vor, und schmolz innerhalb kurzer Zeit damit eine beträchtliche Menge Eisen.

Auch die Körting'sche Wasser-Luftpumpe (eine Modification der Finkener'schen) ward im Auftrage des Fabrikanten daselbst demonstrirt.

In den Sitzungssaal zurückgekehrt, nahm die Gesellschaft Kenntniss von einem Schreiben des Hrn. M. Schneider, welcher den in den Berichten veröffentlichten Biographien eine grössere Ausdehnung zu geben vorschlägt.

Der Präsident macht darauf Mittheilung von einem, Hrn. Dove am 4. März zur Feier seiner 50jährigen Lehrthätigkeit zu gebenden Festmahl und fordert zur Betheiligung an dieser Feier auf.

Hr. Martius erwähnt, dass im Monat März die Industrielle Gesellschaft von Mühlhausen ihr Jubiläum begehen werde, und wünscht, dass die Deutsche Chemische Gesellschaft ihr dazu ihre Glückwünsche sende.

Die Ausstellung chemischer Präparate in London betreffend, spricht Hr. Martius den Wunsch aus, dass die Anmeldungen zur Betheiligung an derselben seitens der Mitglieder möglichst beschleunigt werden möchten.

Hr. M. Stern aus Oberstein zeigt schön gearbeitete Maasse und Gewichtssätze eigener Fabrikation aus Bergkrystall vor, die letzteren von einem Kilogramm bis zu einem Decigramm hinabsteigend.

Der Präsident begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Hasenclever.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

C. Klein: Einleitung in die Krystallberechnung. II. Abtheilung. Stuttgart 1876.
Der Naturforscher. Januar 1876.
Polytechnisches Notizblatt, Jahrg. 1876. No. 2, 3.

Als Austausch:

Archiv der Pharmacie. V. Bd., 1. Heft. Januar 1876.
Centralblatt für Agriculturchemie. V. Jahrg., II. Heft. Februar.
Chemisches Centralblatt. No. 4, 5 u. 6.
Deutsche Industriezeitung. No. 4, 5 u. 6.
Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Bd. LXXII, Heft 2. Jahrg. 1875. Juli.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. Jahrg. 1875, No. 17 und 18; Jahrg. 1876, No. 1.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen. II. Heft. Juli — October 1875. Sitzungsbericht vom 3. Januar 1876.
Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXV, No. 2, 3.
Moniteur scientifique Quesneville. Févr. 1876.
Revue hebdomadaire de Chimie. 6^e^ *année, No.* 45, 46, 47; 7^e^ *année, No.* 1, 2, 3.
Revue scientifique. No. 31, 32, 33.
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. T. 40, No. 12.
Journal of the Chemical Society. Vol. XIV, No. 1. *January* 1876.
Gazzetta chimica italiana. Anno VI. (1876.) *Fasc.* 1.
American Chemist. Vol. VI, No. 5.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 219, Heft 2, 3.

Mittheilungen.

55. G. J. W. Bremer und J. H. van't Hoff: Ueber die aus activer Weinsäure erhaltene Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 1. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Kurz nachdem Pasteur[1]) sich für die Existenz einer activen Bernsteinsäure ausgesprochen hatte, versuchte Kekulé[2]) dieselbe aus Aepfelsäure darzustellen und zwar durch Bromwasserstoff:

$$CO.H.CH(OH).CH_2.CO_2H + BrH = CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H + H_2O,$$

indem er der so erhaltenen Säure durch Wasserstoff das Brom entziehen wollte:

$$CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H + H_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + BrH.$$

Es ergab sich aber, dass in dieser Weise das mit activer Aepfelsäure zusammenhängende Bromderivat nicht zu erhalten war, da die entstandene Säure inactiv war und sich nicht wieder in active Aepfelsäure überführen liess. Somit ergab sich aus Kekulé's Arbeit keine bestimmte experimentelle Prüfung der Pasteur'schen Voraussetzung.

Da die Bernsteinsäure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält[3]) kam uns die optische Activität derselben äusserst unwahrscheinlich vor, und haben wir zur Entscheidung dieser Frage die von Bremer[4]) bei Reduction der Rechtsweinsäure neben Rechtsäpfelsäure erhaltene Bernsteinsäure eingehender untersucht.

[1]) Ann. de Chim. et Phys. (3) LXI, S. 404.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. CXXX, S. 28.
[3]) Asymmetrisches Kohlenstoffatom nenne ich ein an vier unter sich verschiedenen Gruppen gebundenes: $C(R_1 R_2 R_3 R_4)$, diese Ber. IX, S. 5.
[4]) Diese Ber. VIII.

Das Resultat war die völlige Inactivität der Säure (2¼ Gr. auf 24½ Gr. Wasser gaben auf 220 Mm. keine bestimmbare Ablenkung der Polarisationsebene im Wild'schen Apparat), und die Identität derselben mit der längst bekannten. Die Schmelzpunktbestimmung ergab 178—179°, die Analyse:

0.3737 Gr. Substanz:	0.5601 Gr. CO_2	40.67 pCt. C
	0.1848 Gr. H_2O	5.49 pCt. H
die Berechnung ergiebt:	40.67 pCt. C	5.08 pCt. H.

Folgende Thatsachen stellen wir also zusammen:

1. Rechts-Weinsäure:

$$CO_2H.\underline{C}(OH).\underline{C}H(OH).CO_2H$$

enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und lenkt die Polarisationsebene um: $(\alpha) = 9^0.6$.

2. Bei Reduction giebt sie:

Rechts-Aepfelsäure:

$$CO_2H.\underline{C}H(OH).CH_2.CO_2H$$

enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und lenkt die Polarisationsebene um: $(\alpha) = 3^0.3$.

3. Bei Reduction giebt diese:

Bernsteinsäure:

$$CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$$

enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und ist inactiv.

Rotterdam, 30. Januar 1876.

---

56. P. Weselsky: Zur Nachweisung des Phloroglucins und der salpetrigsauren Salze.

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem 8. Jahrgange dieser Berichte S. 967 berichtete ich „über neue Derivate des Phloroglucins".

Sie entstehen, wenn man stark verdünnte Lösungen von Phloroglucin und salpetersaurem Toluidin (oder Anilin) mischt, und eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium hinzufügt.

Man beobachtet, dass aus der anfangs klaren, weiterhin sich trübenden und bräunlich gelben, dann orangeroth werdenden Flüssigkeit zuletzt ein zinnoberrother Niederschlag ausgeschieden wird.

Die Reaction, welche sich hier abspielt, ist eine für die oben genannten Körper charakteristische; ob sie eine empfindliche ist, mögen folgende Versuche zeigen.

1) Ein CC. einer Lösung, in welcher 0.0005 Gr. Phloroglucin enthalten waren, wurde mit einem CC. einer bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigten Lösung von salpetersaurem Toluidin versetzt, auf das Volum von fünfzig CC. mit Wasser verdünnt und hierauf ein CC. einer Lösung, welche 0.001 Gr. salpetrigsaures Kalium enthielt, hinzugegeben. Die Mischung blieb durch 10 Minuten farblos und klar; nach 15 Minuten fing sie an gelb zu werden, nach weiteren 15 Minuten wurde sie orange, trübte sich; binnen einer Stunde färbte sie sich dunkelorange und nach etwa drei Stunden entstand der charakteristische zinnoberrothe Niederschlag.

2) Ein Versuch, auf dieselbe Weise ausgeführt, mit denselben Lösungen, jedoch auf das Volum von 10 CC. gebracht, zeigte, dass die Mischung nach 5 Minuten schwach gelb gefärbt wurde, klar blieb, nach 15 Minuten braungelb wurde und anfing sich zu trüben, nach 20 Minuten wurde sie orange, nach 30 Minuten dunkelorange und nach 40 Minuten schied sich der hochrothe Niederschlag aus.

3) 1 CC. Phloroglucinlösung enthaltend 0.003 Gr. mit 1 CC. der in 1 und 2 verwendeten Toluidinlösung und 1 CC. salpetrigsaurer Kaliumlösung — 0.005 Gr. enthaltend — versetzt, wurde nach 1 Minute schwach gelb gefärbt, blieb klar, nach 2 Minuten braungelb, nach 4 Minuten orange — sich trübend — nach 5 Minuten dunkelorange, nach 8 Minuten roth und nach 20 Minuten trat wieder der hochrothe Niederschlag auf.

4) Eine ganz gleiche Erscheinung trat auf als ich zu der nach 2 bereiteten Mischung noch 3 Tropfen einer concentrirten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzufügte.

Aehnliche Reactionen treten auf in wässrigen Lösungen von Maclurin, Catechin, Gelbholzabsud (Morus tinctoria) und in einem Absud des Hopfens, wenn diese Lösungen mit salpetersaurem Toluidin gemischt, hinterher mit salpetrigsaurem Kalium versetzt werden.

Wien, Februar 1876.

---

57. V. Wartha: Ueber den Lakmusfarbstoff.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich glaube, dass bis jetzt noch Niemand darauf aufmerksam machte, dass der dunkelblaue, gegen Säure indifferente Farbstoff, der so häufig als Begleiter des Lakmus angeführt wird, gewöhnlicher Indigo sei[1]). Ob nun derselbe absichtlich beigesetzt wird, um die

[1]) Es ist kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass man sich am einfachsten von der Gegenwart des Indigo's im Lakmus überzeugt, indem man 2—3 Würfelchen desselben in einem Probirrohr vorsichtig erhitzt, wobei dann die charakteristischen violetten Dämpfe und das dunkelblaue Sublimat von Indigo auftreten.

Qualität der Lakmuswürfel durch die dunkelblaue Färbung zu erhöhen, oder ob Indigo bei der Gährung der Farbflechten aus dem Indican enthaltenden, zugesetzten Harn entsteht, ist noch zu untersuchen; nach der Menge des im Lakmus vorhandenen Indigos glaube ich annehmen zu müssen, dass derselbe absichtlich zugesetzt wurde.

Behandelt man den käuflichen Lakmus in einem geräumigen Kolben mit gewöhnlichem Weingeist und schüttelt tüchtig um, so erhält man eine trübe, blauviolette Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen Indigo als feines Pulver absetzt, während ein schön roth, oder bei manchen Sorten grün fluorescirender Farbstoff, der gegen Säure indifferent ist, in Lösung bleibt. Die auf diese Weise behandelten, zurückbleibenden Lakmuswürfel werden nun mit destillirtem Wasser übergossen und mindestens 24 Stunden hingestellt, worauf die tiefgefärbte Lösung abgegossen und auf dem Wasserbade eingedampft wird. Der zurückbleibende Farbextract wird einige Male mit absolutem, etwas Essigsäure enthaltenden Alkohol behandelt und weiter eingedampft, wodurch das Wasser so vollständig entfernt wird, dass der trockne, spröde Rückstand sich pulvern lässt. Das erhaltene braune Pulver wird nun mit essigsäurehaltigem, absoluten Alkohol extrahirt, wobei grosse Mengen eines scharlachrothen — mit Ammoniak nicht blauen, sondern purpurroth werdenden — ganz dem Orcëin ähnlichen Farbstoffes entfernt werden. Dadurch wird der zurückbleibende Lakmusfarbstoff so empfindlich, dass man damit die im Brunnenwasser enthaltenen kohlensauren alkalischen Erden gerade so genau titriren kann, wie mit Cochenilletinctur, was mit der, nach der bisher üblichen Weise hergestellten Lakmustinctur nicht ausgeführt werden konnte. Der in absolutem essigsauren Alkohol unlösliche braunrothe Farbstoff wird nun in Wasser gelöst, filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und schliesslich durch mehrmaliges Befeuchten mit absolutem reinen Alkohol und abermaligem Verdampfen jede Spur von Essigsäure entfernt. Der nun zurückbleibende, spröde, zu einem braunen Pulver leicht zerreibbare Körper ist nun der im Wasser, mit röthlichbrauner Farbe lösliche, höchst empfindliche Lakmusfarbstoff. Mit Aufwand grosser Quantitäten von absolutem Alkohol geschieht die Gewinnung des so sehr empfindlichen Lakmusfarbstoffes noch leichter, indem man die erste wässerige Lösung nach der Ansäuerung mit Essigsäure mit grossem Alkoholüberschuss fällt, den flockigen Niederschlag sammelt, mit Alkohol wäscht, mit Wasser aufnimmt und im Uebrigen so verfährt, wie bei der ersten Darstellungsweise angegeben wurde.

---

58. A. Ladenburg: Derivate von Diaminen.

(Eingegangen am 14. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Anschliessend an eine frühere Untersuchung[1]), in welcher ich mich vergeblich bemühte, die sogen. Griess'schen Reactionen zur Eliminirung der Amidogruppen im Nitrotoluylendiamin zu verwerthen, habe ich jetzt das Verhalten der salpetrigen Säure zu Diaminen eingehender studirt. Es sind darüber schon einige Thatsachen bekannt, die aber nicht gestatten, den Verlauf der Reaction im Allgemeinen festzustellen. Griess selbst hat in seiner grundlegenden Abhandlung[2]) über Diazoverbindungen das Verhalten des Benzidins untersucht und gezeigt, dass dieses sich den Monaminen vollständig analog verhält. Dagegen hat er später in einer mit Caro gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit[3]) nachgewiesen, dass das Phenylendiamin (Semibenzidamin aus Dinitrobenzol) durch salpetrige Säure als Hauptprodukt einen braunen Farbstoff, das Phenylenbraun, liefert, welches die Autoren auch Triamidoazobenzol nennen und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}H_{13}N_5$ ausgedrückt wird. Dieses unterschied sich durch seine Beständigkeit sehr wesentlich von den Diazoverbindungen, so dass die bekannten Reactionen derselben nicht auf jenen Körper angewendet werden konnten. Schon früher hatte Hofmann[4]) aus Nitrophenylendiamin durch salpetrige Säure eine Verbindung $C_6H_4N_4O_2$ erhalten, welche eine bei 211° unzersetzt schmelzende Säure war, die ihrem Verhalten nach auch nicht zu den Diazoverbindungen gezählt werden konnte.

Offenbar reichen diese Thatsachen zu einem Verständniss der Reaction nicht aus, im Gegentheil ist der Typus der Zersetzung in jedem Fall ein anderer, so dass eine eingehende Untersuchung zur Aufklärung geboten erschien.

Es ist mir durch meine Versuche gelungen, einige der hier vorliegenden Fragen zu lösen, welche Resultate ich heute der Gesellschaft mitzutheilen gedenke, während ich einige noch schwebende Probleme für eine spätere Abhandlung reservire.

Ich habe zwei Phenylendiamine, zwei Toluylendiamine und ein Nitrotoluylendiamin der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen, und dabei gefunden, dass die Orthoverbindungen sich wie das Nitrophenylendiamin im Hofmann'schen Versuche verhalten, während die Metaverbindungen als Hauptprodukt dem Phenylenbraun analoge Verbindungen erzeugen.

---

[1]) Diese Ber. VIII, 1209.
[2]) Philos. Trans. III.
[3]) Zeitschrift f. Chem. 1867, 278.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 249.

Zunächst führe ich die Versuche mit dem Parametatoluylendiamin an, einem Körper, der aus Paraacettoluidin nach bekannten Reactionen gewonnen wurde und dessen Schmelzpunkt bei 89° liegt. Das Sulfat des Körpers wurde in sehr verdünnter, wässeriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit, die tropfenweise zugesetzt wurde, in der Kälte behandelt. Dann wurde die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, von einer kleinen Menge schwarzen Theers, der entstanden war, filtrirt, mit Aether mehrfach ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt dann ein braunes, zähes Oel, das erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die Reinigung des Körpers machte mir anfangs grosse Schwierigkeiten, die ich aber überwunden habe. Am zweckmässigsten ist wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Toluol, in welchem es leicht löslich ist, während die Löslichkeit in der Kälte nur eine geringe ist. Der Körper scheidet sich nach einiger Zeit in grossen Krystallen aus, die bei den ersten Krystallisationen häufig von einem braunen Oel begleitet sind, von dem sie zweckmässig durch Abgiessen und Pressen getrennt werden. Ganz farblos werden die Krystalle schwer gewonnen, was aber durch Kochen mit Thierkohle gelingt, wobei allerdings Verluste unvermeidlich sind. Im reinen Zustande bildet die so gewonnene Verbindung farblose, durchsichtige Prismen, die von hervorragender Grösse und Schönheit gewonnen werden können; an der Luft werden die Krystalle sehr bald undurchsichtig und verwittern; sie geben dabei etwa 18 pCt. Toluol (Krystalltoluol) ab. Viel rascher verwittern sie über H_2SO_4 im luftleeren Raum, wo sie sehr bald zu einem weissen Pulver zerfallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 83°, bei 323° destilliren sie fast ohne Zersetzung, so dass ich anfangs zur Reinigung die Destillation des Körpers benutzt habe, was übrigens nicht sehr zweckmässig ist. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_7N_3$, so dass die stattgehabte Reaction durch folgendes Schema dargestellt werden kann.

$$C_7H_{10}N_2 + HNO_2 = C_7H_7N_3 + 2H_2O$$

ähnlich der von Hofmann beobachteten Reaction

$$C_6H_7N_3O_2 + HNO_2 = C_6H_4N_4O_2 + 2H_2O.$$

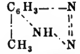
Ich schlage für den von mir gewonnenen Körper den Namen Amidoazotoluylen vor, dem entsprechend könnte man die von Hofmann entdeckte Verbindung Nitroamidoazophenylen nennen. Weiter unten werde ich auf die Berechtigung dieser Namen zurückkommen.

Das Amidoazotoluylen ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten sehr häufig erst ölig ausfällt. In heissem Benzol ist es nur wenig löslich, dagegen sehr leicht in heissem Toluol.

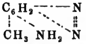
Es ist eine schwache Base, die in verdünnter HCl und H_2SO_4 ziemlich leicht, in concentrirter HCl sehr leicht löslich ist und beim Verdampfen dieser Lösung ein krystallinisches Salz liefert, welches aber durch Wasser zerlegt wird. Wird die concentrirte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes. Dasselbe wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann aus mässig concentrirter Säure umkrystallisirt, wo es in schönen, goldgelben Prismen anschiesst. Die Zusammensetzung desselben wird durch die Formel $(C_7H_7N_3HCl)_2PtCl_4$ ausgedrückt. Auch ein schwefelsaures Salz lässt sich aus dem Amidoazotoluylen in schönen, weissen Nadeln darstellen, doch nicht im reinen Zustand, da es nur in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure besteht.

Das Amidoazotoluylen ist ausserordentlich beständig, selbst beim Erhitzen mit Wasser auf 200° findet keine wesentliche Zersetzung statt, ebenso wenig beim Erhitzen mit HCl auf 160°.

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so kann man einstweilen noch zwei Ansichten aufstellen: entweder er ist eine Diazoamidoverbindung



oder es hat ähnlich wie bei dem Uebergang des Diazoamidobenzol zu Amidoazobenzol eine isomere Verwandlung stattgefunden und die Verbindung ist:



ein Amidoazotoluylen [1]). Die erstere Auffassung wird durch die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers zweifelhaft, es ist mir bisher in keiner Weise gelungen, die beiden N-Atome zu eliminiren. Gegen die zweite Ansicht, welche mir als die wahrscheinliche erscheint, sprechen die schon durch Wasser zersetzbaren Salze des Körpers; allein ganz dasselbe findet auch bei dem ähnlich constituirten Amidoazobenzol statt. Ich bin beschäftigt die Frage zu klären, und zwar durch das Studium der Reductionsprodukte.

Dem Parametatoluylendiamin ähnlich verhält sich das sogenannte **Griess**'sche Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 99°, das ebenso wie

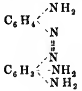
[1]) Allerdings unterscheiden sich bisher die Azoverbindungen von den Diazoverbindungen dadurch, dass die ersteren auf jede Benzolgruppe 1 Atom N enthalten, die anderen aber 2 Atome N. Danach wäre der neue Körper als Diazoverbindung zu bezeichnen. Da er aber die charakteristischen Reactionen derselben nicht besitzt und nach dieser letzten Annahme beide N-Atome Wasserstoff in dem Benzolkern substituiren, ähnlich wie bei den Azokörpern, so habe ich dieser letzteren Nomenclatur den Vorzug gegeben.

der vorher erwähnte Körper die beiden Amidogruppen in der Orthostellung enthält. Die Zersetzung, die in ähnlicher Weise wie oben geleitet wurde, lieferte als Produkt auch wieder ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe wurde durch mehrfache Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Toluol gereinigt und so schliesslich in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln erhalten, die bei 98.5° schmelzen, sich aber sowohl durch ihre Beständigkeit an der Luft, als durch Unveränderlichkeit bei Zusatz von Eisenchlorid von dem zur Darstellung benutzten Phenylendiamin, mit dem es nahezu denselben Schmelzpunkt hat, unterscheiden. Die Analysen des Körpers führen zur Formel $C_6H_5N_3$, wonach er mit dem Diazobenzolimid isomer ist. Ich gebe ihm vorläufig den Namen Amidoazophenylen[1]). Die Beschreibung seiner speciellen Eigenschaften verspare ich auf eine spätere Abhandlung.

Die Diamine der Metareihe verhalten sich durchaus anders als die der Orthoreihe; sie liefern als Hauptprodukte in Wasser unlösliche Körper, die Amidoazoverbindungen sind, sich aber von 2 Molekülen des angewendeten Körpers ableiten. Den Typus dieser Zersetzungen haben schon Caro und Griess bei der Untersuchung des Phenylenbrauns gefunden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin (Schmelzpunkt 63°) erhielten sie Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_8N_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2\,H_2O.$$

Sie fassen die Verbindung als Azokörper der zweiten oben ausgesprochenen Hypothese gemäss auf und nennen sie Triamidoazobenzol, wonach ihr die Formel:



zugehört.

Einen diesem entsprechenden Körper habe ich kürzlich beschrieben[2]). Ich erhielt ihn bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroparaorthotoluylendiamin; es ist ein rother, ausserordentlich beständiger amorpher Körper, der nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_9N_3O_2 + HNO_2 = C_{14}H_{15}N_7O_4 + 2\,H_2O$$

entstanden ist. Einen dritten, äusserlich ähnlichen Körper habe ich jetzt bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures

[1]) Das Azophenylen $C_{12}H_8N_2$ von Rasenack würde wohl besser, wenn die von mir für die eben beschriebenen Verbindungen vorgeschlagenen Namen adoptirt werden, als Azodiphenylen bezeichnet.

[2]) Diese Ber. VIII, 1212.

Paraorthotoluylendiamin, Schmelzpunkt 99°, erhalten, übrigens noch nicht analysirt.

Neben diesen Verbindungen, die jedenfalls die Hauptprodukte der Reaction sind, entstehen in allen 3 Fällen geringe Mengen eines in Wasser löslichen Körpers, den ich daraus durch Schütteln mit Aether etc. isolirt habe. Doch verschiebe ich die Besprechung dieser Körper auf eine spätere Mittheilung, in welcher ich auch das Verhalten der der Parareihe zugehörenden Diamine mittheilen werde.

Bis dahin behalte ich mir auch alle aus dieser Untersuchung sich ergebenden allgemeineren Schlüsse vor und bemerke hier nur, dass der schon von Gräbe vermuthete, von Hübner und V. Meyer wiederholt betonte und von mir auch kürzlich beobachtete Zusammenhang zwischen sogenannter Stellung und innerer Condensation hier wieder eine experimentelle Bestätigung erhalten hat.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 14. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

59. Ad. Claus: XXXI. Cyankalium und organische Halogenverbindungen.

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über den obengenannten Gegenstand habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Benttel das Verhalten der Monochlorcrotonsäure, resp. ihres Aethers, gegen Cyankalium studirt.

Da dieser Aether nach der Methode von Wallach und Böhringer (Lieb. Ann. 173, 101) aus dem sogenannten Crotonchloral bekanntlich durch Behandeln mit Cyankalium in alkoholischer Lösung dargestellt wird, so war von vornherein zu vermuthen, dass seine weitere Umsetzung mit Cyankalium nur schwierig und langsam verlaufen möchte. Das ist jedoch durchaus nicht der Fall; vielmehr geht dieselbe schon bei mässigem Erwärmen der alkoholischen Lösung so leicht vor sich, dass sich darnach von selbst erklärt, warum wir in unseren ersten Versuchen, als wir Crotonchloral mit überschüssigem Cyankalium behandelten, so äusserst geringe Mengen des bei 176° C. siedenden Chlorcrotonsäureäthers erhielten. — Die beste und reichlichste Ausbeute an diesem Aether erzielt man aus dem käuflichen sogenannten Crotonchloral, wenn man die Methode von Wallach und Böhringer so modificirt, dass man in die alkoholische Lösung des Chlorals nach und nach genau 2 Moleküle fein gepulvertes Cyankalium einträgt und dann mit Wasser der Destillation unterwirft.

Den durch wiederholtes Fractioniren vollkommen rein erhaltenen Monochlorcrotonsäureäther haben wir mit einem, 2 und 3 Molekülen chemisch reinen Cyankaliums in alkoholischer Lösung und zwar theils in zugeschmolzenen Röhren, theils in offenen Gefässen behandelt. Ein zur directen Untersuchung geeignetes cyanhaltiges Produkt vermochten wir nicht zu isoliren; durch Kochen der vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirten, alkoholischen Lösung mit Kalihydrat wurden in allen Fällen zwei verschiedene Säuren unter lebhafter Ammoniakententwicklung erhalten, deren Mengenverhältnisse je nach der Quantität des zugesetzten Cyankaliums variirten.

Zur Trennung der beiden Säuren haben wir bis jetzt zwei Wege aufgefunden. Der eine, ziemlich umständliche, besteht in der fractionirten Ausfällung ihrer Bleisalze; der andere, der zu weit sicheren Resultaten führt, gründet sich auf eine Reaction, die wir noch nicht vollkommen zu erklären im Stande sind. Wenn man nämlich nach dem beendigten Kochen mit Kali den Alkohol verjagt und mit Schwefelsäure übersäuert hat, so lassen sich beide neuen Säuren durch Schütteln mit Aether ausziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine syrupdicke, so gut wie gar nicht zum Krystallisiren zu bringende, saure Masse, die von Aether leicht wieder vollständig aufgenommen wird. Wenn man aber diesen Syrup während mehrerer Stunden der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt hat, dann ist nicht mehr der ganze Rückstand in Aether löslich. Es löst sich nämlich in ihm nur die eine Säure, welche in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_5 H_6 O_4$ entspricht und zweibasisch, also aus der Chlorcrotonsäure einfach durch Substitution des Chloratoms durch die Carboxylgruppe entstanden ist.

Das aus ihr dargestellte Silbersalz ergab:

17.21 pCt. C, 1.25 pCt. H, 62.9 pCt. Ag,

während sich

17.44 pCt. C, 1.16 pCt. H, 62.79 pCt. Ag

für die Formel $C_3 H_4 \left\{ \begin{matrix} COOAg \\ COOAg \end{matrix} \right.$ berechnen.

Diese Säure vereinigt sich direct mit Brom. Mit ihrer und ihrer Derivate Untersuchung sind wir eben jetzt beschäftigt.

Der durch das Erhitzen auf dem Dampfbade in Aether unlöslich gewordene Theil des Säuregemisches bleibt als weisses, feinkörniges Pulver zurück. Sobald man ihn mit Wasser befeuchtet hat, wird er aber wieder in Aether löslich und aus dieser Lösung erhält man nun durch Eindunsten reine

Tricarballylsäure

mit dem Schmelzpunkt von 159°. Die Analyse ergab:

40.8 pCt. C, 4.65 pCt. H,

während die Tricarballylsäure

40.91 pCt. C und 4.54 pCt. H

verlangt. — Die Tricarballylsäure kann auch bei tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht wieder in das oben beschriebene, in Aether unlösliche Produkt übergeführt werden, und es scheint demnach, dass sie nicht direct aus der Einwirkung von Cyankalium auf Chlorcrotonsäure entsteht, sondern dass zuerst eine andere Verbindung gebildet wird, welche, beim Erhitzen zunächst in ein Anhydrid übergehend (?), erst durch Wasseraufnahme zur Tricarballylsäure führt. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, weitere Anhaltspunkte für die Erklärung dieser eigenthümlichen Umsetzungen zu suchen; im Grossen und Ganzen aber beruht die Entstehung der Tricarballylsäure bei dieser Reaction unzweifelhaft ebenso auf einer intermediären Blausäureaddition, wie ihre früher von mir beschriebene Bildung aus Dichlorglycid und die Bildung der Brenzweinsäure aus Jodallyl u. s. w.

Soweit meine Untersuchungen in Betreff der Umsetzungsfähigkeit in organischen Molekülen gebundener Halogenatome gegen Cyangruppen im Allgemeinen einen Schluss gestatten, scheint mir vor der Hand der der berechtigste zu sein, dass für die Einführung von Cyangruppen in Verbindungen der fetten Reihe sich besonders dann Schwierigkeiten entgegenstellen, wenn sich mehrere Cyangruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom anlagern würden. Selbstverständlich wird man in diesem Sinne nur dadurch zu grösserer Sicherheit gelangen können, dass man von Verbindungen ausgeht, in welchen unzweifelhaft mehrere Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Ich habe darum zunächst nochmals die Trichloressigsäure in mein Studium gezogen, aber leider mit vollkommen negativem Resultat. Immer, ob ich die Säure selbst, ein Salz oder ihren Aether mit Cyankalium zur Reaction bringen liess, erfolgte die Umsetzung der Art, dass eine Spaltung unter Chloroformbildung eintrat, in manchen Fällen so glatt, dass fast genau die theoretischen Mengen von Chloroform erhalten wurden.

Nicht minder wichtig für die Entscheidung der oben aufgeworfenen Hypothese musste es erscheinen, in Betreff der von manchen Chemikern behaupteten Existenz des Cyanoforms sicheren Aufschluss zu gewinnen. In Gemeinschaft mit Hrn. Broglie habe ich daher sämmtliche Reactionen, die für die Darstellung dieses Körpers angegeben sind, wiederholt von Neuem studirt. Trotzdem wir jetzt über ein Jahr lang ununterbrochen nach allen Richtungen hin auf das Sorgfältigste gearbeitet haben, konnten wir kein Mal zu einem positiven Resultat, welches für die Existenz des Cyanoforms spräche, gelangen. Namentlich die von Herrn Pfankuch beschriebene Doppelverbindung Cyanoform-Jodquecksilber (die Formel ist an verschiedenen

Orten verschieden angegeben) waren wir nicht im Stande zu erhalten, wenngleich unsere hundertfältig wiederholten Versuche unter den verschiedensten Umständen ausgeführt wurden.

XXXII. Ueber Sulfoharnstoffderivate.

Sulfoharnstoffquecksilberchloridverbindungen.

Ich habe früher eine Verbindung erwähnt, welche durch Erbitzen von Sulfoharnstofflösungen mit Calomel unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags erhalten wurde, von der es aber noch dahingestellt bleiben musste, ob in ihr noch Quecksilberchlorür und nicht vielmehr Quecksilberchlorid anzunehmen sei. Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Rimbach das Studium dieser Reaction wieder aufgenommen und wir haben nun gefunden, dass bei ihr nur metallisches Quecksilber (nicht Schwefelquecksilber) ausgeschieden und also Quecksilberchlorid gebildet wird. Es entsteht aber nicht, wie wir früher glaubten, nur eine Verbindung des letzteren mit Sulfoharnstoff, sondern zwei verschiedene, die auch direct durch Quecksilberchlorid erhalten werden können. Davon, dass früher diese beiden Verbindungen nicht getrennt wurden, rührte es jedenfalls her, dass damals keine gut übereinstimmenden analytischen Resultate erzielt werden konnten.

Trägt man Sublimatlösung in eine Sulfoharnstofflösung von mässiger Concentration nach und nach ein, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine schwache Trübung, die jedoch beim Schütteln der Flüssigkeit sofort wieder verschwindet, so lange bis auf 4 Mol. Sulfoharnstoff 1 Mol. Sublimat eingetragen ist. Wird diese Lösung eingedampft, so hinterbleiben grosse, wohlausgebildete, wasserklare Krystalle, deren Zusammensetzung nach dem obigen Verhältniss der Formel:

$$4\,(CN_2\,H_4\,S)\,.\,Ag\,Cl_2$$

entspricht.

Fährt man mit dem Zugeben der Sublimatlösung über den eben erwähnten Punkt hinaus fort, so entsteht ein bleibender Niederschlag von kreideartigem Aeusseren, der bei der Analyse die Zusammensetzung:

$$2\,(CN_2\,H_4\,S)\,.\,Hg\,Cl_2$$

ergab. Gefunden: Hg = 47.8 pCt., S = 14.8 pCt., Cl = 16.67 pCt.
Berechnet: Hg = 47.2 pCt., S = 15.1 pCt., Cl = 16.7 pCt.

Trägt man umgekehrt die Sulfoharnstofflösung in die Sublimatlösung ein, so entsteht natürlich zunächst der weisse Niederschlag der schwerlöslichen Verbindung, der, im Anfang an Volumen zunehmend, von einem bestimmten Punkte an durch den hinzukommenden Ueberschuss von Sulfoharnstoff nach und nach wieder vollkommen gelöst wird.

Oxalsaurer Sulfoharnstoff kann, wie bekannt, nicht direct erhalten werden. Wir hofften, ihn auf einem ähnlichen Umweg, wie die Darstellung des salzsauren Sulfoharnstoffs aus der Zinnchlorürverbindung gelungen ist, aus einer Verbindung von oxalsaurem Silber mit Sulfoharnstoff durch Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff zu erhalten. — Wird frisch gefälltes, oxalsaures Silber mit wässeriger Sulfoharnstofflösung bis zum Sieden erhitzt, so erfolgt lebhafte Reaction, indem das oxalsaure Silber als solches verschwindet und statt dessen ein schwarzer, schlammiger Niederschlag entsteht, der beim Erkalten der Flüssigkeit mit glänzenden, weissen Kryställchen durchsetzt wird. Wird diese Masse mit sehr vielem Wasser ausgekocht, so fallen beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung schöne, glasglänzende, nadelförmige Krystalle aus, die im kalten Wasser sehr schwer löslich, eine Verbindung von der Formel $6(CN_2H_4S).C_2O_4Ag_2$ repräsentiren.

	Gefunden.	Berechnet.
C_8	12.9	12.63
H_{25}	3.8	3.16
S_6	25.9	25.3
Ag_2	28.2	28.4

Der vollständig mit heissem Wasser erschöpfte Rückstand ist ein Gemenge von metallischem Silber und Schwefelsilber (gefunden wurden in einem Falle 68 pCt. Ag und 31 pCt. Ag_2S).

Die Krystalle reagiren neutral und erleiden beim Erwärmen mit Wasser auf circa 60° Zersetzung, indem Bräunung durch Silberausscheidung eintritt. Durch Schwefelwasserstoff wird Schwefelsilber abgeschieden und die davon abgeschiedene saure Lösung hinterliess beim Eindunsten Krystalle von Oxalsäure und unverändertem Sulfoharnstoff. Als das Salz etwa 6 Stunden lang mit vielem Wasser gekocht war, hatte sich wieder eine beträchtliche Menge des schwarzen Niederschlags gebildet, beim Erkalten des heissen Filtrates aber schieden sich doch noch beträchtliche Mengen der unveränderten Verbindung (gefunden 25.3 pCt. S, 28.5 pCt. Ag) ab. In der davon abfiltrirten Lösung war Oxalsäure und unveränderter Sulfoharnstoff mit Sicherheit nachzuweisen und jedenfalls noch eine schwefelfreie Verbindung (Cyanamid oder ein Derivat desselben?). Bei der ersten Einwirkung des oxalsauren Silbers auf den Sulfoharnstoff sowohl, wie bei der Zersetzung der krystallisirten Verbindung durch Kochen mit Wasser entwickelt sich immer Kohlensäure, so dass höchst wahrscheinlich die Zersetzung gleichzeitig nach zwei Richtungen verläuft, derart, dass einerseits ein Theil des Sulfoharnstoffs entschwefelt wird unter Abscheidung von Schwefelsilber, und andererseits ein Theil des oxalsauren Silbers in Kohlensäure und metallisches Silber zerfällt.

Sulfoharnstoff und Trichloressigsäure.

Wie sich Chloressigsäure direct an den Sulfoharnstoff addirt und dieses Additionsprodukt durch weitere Zersetzung zum Thiohydantoin führt, so liess sich vermuthen, dass die Trichloressigsäure in analoger Weise zu gechlortem Thiohydantoin hinleiten könnte. Erhitzt man Trichloressigsäure mit Sulfoharnstoff zu gleichen Molekülen im Wasserbade, so tritt sofort Zersetzung ein unter langsamer Entwicklung von Schwefelwasserstoff- und Kohlensäuregas. Unterbricht man die Reaction nach einiger Zeit, so findet man ausser einem Theil der unveränderten Materialien keine neue Verbindung vor; setzt man das Erhitzen längere Zeit fort, so wird die Kohlensäureentwicklung lebhafter und es tritt zugleich der Geruch nach Chloroform immer intensiver hervor. Auch wenn man die beiden Körper mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf verschiedene Temperaturen erhitzt, scheint eine Zersetzung im nämlichen Sinn zu erfolgen, insofern die Trichloressigsäure — ähnlich wie durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak — unter dem Einfluss des Sulfoharnstoffs in Kohlensäure und Chloroform zerfällt. Es scheint demnach im Grossen und Ganzen die gewünschte Umsetzung nicht zu erzielen zu sein; da wir jedoch in allen Fällen den charakteristischen Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen auftretend fanden, so haben wir das Studium dieser Reaction noch nicht vollständig aufgegeben. Und in gleicher Weise setzen wir die Untersuchung derjenigen Produkte fort, welche aus den Verbindungen von Bromäthyl, Jodäthyl u. s. w. mit Sulfoharnstoff, wie früher angegeben, erhalten werden. Diese penetrant riechenden Produkte bestehen im Wesentlichen aus Schwefelcyanäthyl, Aethylsulfhydrat und Aethylsulfid und verdanken ihre Entstehung jedenfalls ganz analogen Reactionen, wie die von Volhard als Senfölessigsäure bezeichnete Verbindung, die unter Umständen so leicht aus dem Additionsprodukt von Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff erhalten wird.

Freiburg, den 12. Februar 1876.

Untersuchungen über die Guanamine.

(Eingegangen am 14. Febr. 1876; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I.

60. M. Nencki: Ueber das Propylen- und das Isopropylenguanamin.

In meiner letzten Mittheilung über die beim Erhitzen des ameisensauren und des essigsauren Guanidins entstehenden Basen [1]), das

[1]) Diese Berichte VII, S. 1591.

Formo- und das Acetoguanamin habe ich angegeben, dass die Zersetzung des ameisensauren Guanidins nach der Gleichung:

$$(CN_3H_5CHOOH)_3 = C_3N_5H_5 + 4NH_3 + 2H_2O + 2CO + CO_2$$

und die des essigsauren Guanidins nach der Gleichung:

$$(CN_3H_5C_2H_4O_2)_3 = C_4N_5H_7 + 2(C_2H_4O_2NH_3) + CO_2 + 2NH_3$$

vor sich geht.

Aus den obigen Gleichungen war auch zu ersehen, welchen Antheil die beiden Säuren an der Bildung des Formo- resp. Acetoguanamins hatten. So werden in der ersten Gleichung zwei Moleküle der Ameisensäure geradezu in Wasser und Kohlenoxyd gespalten, das dritte aber zerfällt in CO_2 und H_2, indem die beiden Wasserstoffe zur vollständigen Ueberführung der Amidogruppen des Guanidins zu Ammoniak erforderlich sind.

$$(CN_3H_5)_3 + H_2 = C_3N_5H_5 + 4NH_3.$$

Eine durchaus analoge Rolle hat die Essigsäure bei der Bildung des Acetoguanamins. Während zwei Moleküle der Säure unverändert als Ammoniaksalz auftreten, zerfällt das dritte in $CO_2 + CH_2 + H_2$. Auch hier dienen die beiden Wasserstoffatome zur Ueberführung zweier Amidogruppen in Ammoniak; das gleichzeitig auftretende Methylen aber tritt in das Molekül der entstehenden Base selbst ein:

$$(CN_3H_5)_3 + CH_2 + H_2 = C_4N_5H_7 + 4NH_3.$$

Diese auf genaue Untersuchung der Spaltungsprodukte gestützte Ansicht über den Enstehungsmodus der Guanamine liess erwarten, dass auch die anderen einbasischen, homologen Fettsäuren mit Guanidin erhitzt eine homologe Reihe basischer Körper liefern würden, deren Bildung nach dem angegebenen Schema des Formo- und des Acetoguanamins vor sich gehen würde. Der zunächst mit dem buttersauren Guanidin angestellte Versuche hat auch diese Erwartung vollkommen bestätigt.

Schon die erste Probe in einem Reagensröhrchen zeigte, dass durch Erhitzen des buttersauren Guanidins bis zu starker Ammoniakentwickelung und Fällen der erkalteten Schmelze mit Natronlauge, ein krystallinischer Körper von basischen Eigenschaften abgeschieden werden konnte. Um die Base in grösseren Quantitäten darzustellen, wurden 320 Grm. normaler Buttersäure (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann bei 153° C. zu sieden und bis 158° C. gingen 45 Grm. über. Die zwischen 157—164 siedende Fraction — 193 Grm. betragend — wurde als normale Buttersäure zur Darstellung der Base verwendet. Die zwischen 164—180° C. siedende Fraction — 50 Grm. — war nicht mehr vollständig in Wasser löslich. In der Retorte blieben etwa 30 Grm. eines in Wasser unlöslichen und darauf schwimmenden

Oeles zurück. Das buttersaure Guanidin, erhalten durch Zersetzen des reinen kohlensauren Salzes, wurde in einem Kolben allmählig bis auf 220—230° C. erhitzt, wobei reichliche Ammoniakentwickelung die Zersetzung des Salzes anzeigte. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 230° C. wurde die schwach gelb gefärbte Schmelze nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgezogen und von dem gleichzeitig gebildeten, unlöslichen, amorphen Rückstand heiss filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich nach Zusatz von concentrirter Natronlauge die neue Base als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach Verlauf von mehreren Stunden wird filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und der Niederschlag auf Fliesspapier getrocknet. Zur weiteren Reinigung der Base wird am zweckmässigsten durch Auflösen in möglichst wenig verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz dargestellt, wobei sich in amorphen Flocken ein hartnäckig der Base anhängender, stickstoffreicher Körper abscheidet. Durch Umkrystallisiren des salzsauren Salzes aus Alkohol, Zersetzen mit Natronlauge und nochmaliges Umkrystallisiren der freien Base aus heissem Wasser wird sie in reinem Zustande erhalten. Die Elementaranalysen dieser Verbindung ergaben mit der Formel $C_6 H_{11} N_5$ übereinstimmende Zahlen.

Es wurde

	Gefunden.		Berechnet.
C	46.50 und 46.64 pCt.	C_6	47.05 pCt.
H	7.33 - 7.26 -	H_{11}	7.18 -
N	45.64 -	N_5	45.77 -

Diese Base, die ich Propylenguanamin nennen werde, ist demnach eine dem Formo- und dem Aceto- (Methylen-) Guanamin homologe und ihre Bildung aus dem buttersauren Guanidin beruht auf dem gleichen Vorgange:

$$(CN_3 H_5 C_4 H_8 O_2)_3 = CH_3 - CH_2 - CH = C_3 N_5 H_5 + 2(C_4 H_8 O_2 NH_3) + CO_2 + 2NH_3.$$

Das Propylenguanamin krystallisirt wasserfrei. Beim langsamen Erkalten oder Verdunsten der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade krystallisirt es in viereckigen Tafeln, deren Winkel ein rechter ist. Rasch aus heisser Lösung abgeschieden, erhält man es in kugeligen Krystallen, oder in hemiedrischen Gestalten (Sphenoïden) mit krummen Flächen. Es löst sich in 53.7 Theilen Wasser bei 14.5° C. und in 7 Theilen siedend heissen Wassers. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von starker Natronlauge gefällt, worin es ziemlich unlöslich ist; durch Ammoniak wird es weder aus der sauren, noch neutralen Lösung gefällt. In Alkohol, namentlich in der Wärme ist es leicht löslich. Man erhält aus 50 Grm. kohlensaurem Guanidin 4—5 Grm. dieser Base. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, beginnt es bei etwa 210° C. zu sublimiren und bei 230° C. verflüchtigt es

sich grösstentheils ohne zu schmelzen, mit Hinterlassung eines geringen, gelben Rückstandes. In Säuren löst es sich leicht auf und bildet damit gut krystallisirende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Salze.

Das salzsaure Salz $C_6H_{11}N_5HCl$ krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen und Blättchen. Das Salz enthält Krystallwasser, das es jedoch schon, an der Luft getrocknet, verliert. 0.6819 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° C. getrocknet, 0.0932 Grm. an Gewicht, entsprechend 13.6 pCt. Die Formel

$$C_6H_{11}N_5HCl\,1\tfrac{1}{2}H_2O$$

verlangt 13.4 pCt. H_2O. Ferner ergab das bei 110° getrocknete Salz bei der Analyse 18.34 pCt. Cl und 36.64 pCt. N. Die Formel $C_6H_{11}N_5HCl$ verlangt 18.73 pCt. Cl und 36.93 pCt. N.

Ein schön krystallisirendes Argentonitrat der Base wird erhalten durch Erwärmen einer concentrirten wässerigen Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silber. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt es ziemlich vollständig aus. Das lufttrockene Salz ergab analysirt folgende Zahlen. Es wurde gefunden 33.56 pCt. Ag und 26.00 pCt. N. Die Formel $C_6H_{11}N_5NO_3Ag$, verlangt 33.45 pCt. Ag und 26.00 pCt. N.

Isopropylenguanamin. Es war für mich in mancher Hinsicht von Interesse diese Untersuchungen auch auf das isobuttersaure Guanidin auszudehnen. Ich erwartete, und der Versuch hat die Erwartung durchaus bestätigt, die Bildung einer dem Propylenguanamin isomeren Base, deren Verschiedenheit durch den gleichen Umstand bedingt wäre, wie die Isomerie der beiden Buttersäuren. Zu dem Zwecke wurden 280 Grm. der käuflichen Isobuttersäure destillirt und die zwischen 151—154 bei 720 Mm. Barometerstand siedende Fraction zur Darstellung der Base verwendet. Das isobuttersaure Guanidin wird ebenfalls am zweckmässigsten etwa eine Stunde lang auf 230° C. in einem Kolben erhitzt, hierauf die erkaltete Schmelze in der nöthigen Menge heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und die Base mit Natronlauge gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wird sie in reinem Zustande erhalten. Das Isopropylenguanamin löst sich in 48.6 Theilen siedend heissen Wassers und in 176.7 Theilen Wasser bei 18° C. In Alkohol löst es sich leichter auf, jedoch auch darin ist es schwerer löslich, als das normale Propylenguanamin. (Bei 17° C. löst sich die Isobase in 18 Theilen 90procentigen Alkohols). Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in rhombischen Krystallen, über deren Form Hr. Prof. Bachmann die Freundlichkeit hatte, mir Folgendes mitzutheilen. „Die Base krystallisirt in spitzen Rhomboëdern, sehr nahe stehend dem Rhomboëder des 2 R' des Calcits, oder in Prismen mit beiden Rhomboëdern zum Theil in reihenförmig gruppirten Aggregaten, sehr an

ähnliche Aggregate beim Quarz erinnernd." Ausser durch die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform unterscheidet sich die Isobase von dem normalen Propylenguanamin noch dadurch, dass sie aus ihren Lösungen, auch in starken Mineralsäuren durch Ammoniak gefällt wird. Aus 50 Grm. kohlensauren Guanidins wurden 7 Grm. Isopropylenguanamin erhalten. Die Analysen der freien Base ergaben folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	46.71 pCt.	C_6	47.05 pCt.
H	7.22 -	H_{11}	7.18 -
N	46.10 -	N_5	45.77 -

Das salpetersaure Salz des Isopropylenguanamins

$$C_6 H_{11} N_5 NO_3 H,$$

erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter, warmer Salpetersäure, krystallisirte beim Erkalten in kleinen, aus concentrischen Nadeln bestehenden Drusen. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde aus absolutem Alkohol auskrystallisirt und ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	32,80 pCt.	C_6	33.33 pCt.
H	5.37 -	H_{12}	5.55 -
N	38.94 -	N_6	38.88 -
		O_3	22.22 -

Das Argentonitrat $C_6 H_{11} N_5 NO_3 Ag$ ist in Wasser leichter löslich, als wie das des normalen Propylenguanamins und wird durch Auflösen der Base in der äquivalenten Menge einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber erhalten. Es krystallisirt beim Stehen des Filtrates über $SO_4 H_2$ in prismatischen Krystallen. Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes wurde gefunden: 33.70 pCt. Ag und 25.56 pCt. N. Nach der obigen Formel berechnet: Ag 33.45 pCt. und N 26.00 pCt.

II.

61. M. Nencki: Ueber die Spaltungsprodukte des Aceto-(Methylen-) Guanamins.

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um die Beziehung der Guanamine zu andern, dem System eingereihten, gut charakterisirten Körpern festzustellen und ihre Constitution zu erforschen, wurde zunächst das Verhalten des Formoguanamins gegenüber oxydirenden Agentien geprüft. Die dabei gesammelten Erfahrungen waren jedoch nicht geeignet, einen Aufschluss über die

Constitution dieser Verbindung zu geben. Das gegen Säuren und Alkalien sehr beständige Formoguanamin wurde entweder davon nicht angegriffen, oder bei anhaltender Einwirkung der oxydirenden Substanz vollständig zerstört. Mit concentrirter Schwefelsäure kann Formoguanamin mehrere Stunden bis auf 200° C. erhitzt werden, ohne ganz verändert zu sein. Wurde das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Natronlauge keine Fällung von unverändertem Formoguanamin mehr gab, so konnte aus der schwefelsauren Lösung ausser NH_3 kein anderes Spaltungsprodukt isolirt werden. Ebenso verhielt sich die Base gegen concentrirte Kalilauge oder Barytlösung. Anhaltend damit gekocht, zerfällt sie vollständig in CO_2 und NH_3. Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Formoguanamin nicht ein, oder zerstören es bei erhöhter Temperatur und längerer Behandlung gänzlich. Durchaus andere Resultate wurden dagegen mit dem Acetoguanamin erhalten. Ich konnte hier zwischen dem Acetoguanamin und dessen letzten Spaltungsprodukte — die Cyanursäure — mehrere Zwischenprodukte erhalten, deren Zusammensetzung und Verhalten gegen Oxydationsmittel ein helles Licht auf die molekulare Struktur der Guanamine, namentlich aber auf ihre Beziehung zu der Cyanursäuregruppe wirft.

Das Guanid $C_4 N_4 H_6 O$.

Dieser Körper wird aus dem Acetoguanamin durch Einwirkung concentrirter Alkalien nach der Gleichung:

$$C_4 N_5 H_7 + H_2 O = C_4 N_4 H_6 O + NH_3$$

gebildet. Zu seiner Darstellung wird am zweckmässigsten ein Theil der Base mit 2 Theilen Aetzkali, das in 4 Theilen Wasser gelöst worden, am Rückflusskühler etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der die Kaliverbindung des neuen Körpers ist. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Essigsäure. Das Guanidin scheidet sich als ein kreideweisser, krystallinischer Niederschlag aus. Rein wird die Substanz erhalten, indem man durch Auflösen in der nöthigen Quantität Salzsäure das salzsaure Salz mit essigsaurem Kali zersetzt. Die Ausbeute ist stets sehr reichlich. Man erhält aus 10 Gr. Guanamin 8 Gr. der neuen Verbindung. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	38.27 pCt.	C_4	38.09
H	4.94 pCt.	H_6	4.76
N	44.29 pCt.	N_4	44.44
		O	12.70

Dies Guanid ist in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und NH_3 so gut wie unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren, womit es leicht lösliche, krystallisirende Salze bildet. In fixen Alkalien ist es ebenfalls leicht löslich und giebt mit dem Alkalihydrat in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindungen. Es erinnert daher in seinem chemischen Verhalten an das Guanin, das man sich als Guanid, in dem ein Wasserstoff durch CN ersetzt wird, denken kann.

Das salzsaure Salz $C_4 N_4 H_6 OHCl$ krystallisirt beim Erkalten aus einer Auflösung der Base in wenig reiner, heisser Salzsäure in rhombischen Nadeln. Das Salz enthielt 21.23 pCt. Chlor, die obige Formel verlangt 21.43 pCt. Cl.

Die oben erwähnte Verbindung mit Kalihydrat hat die Zusammensetzung $(C_4 N_4 H_6 OKOH)_2 1\frac{1}{2} H_2 O$. Das Salz bei 110° getrocknet, verlor 6.82 pCt. Wasser und enthielt 21.58 pCt. K. Kalium; berechnet für $C_4 N_4 H_6 OKOH = 21.47$ pCt.

Das durch Auflösen des Guanidins in Natronlauge und Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Natronsalz hat die Zusammensetzung $C_4 N_4 H_4 ONaOH, H_2 O$. Nach der Formel berechnet 12.5 pCt. Na, gefunden 12.6 pCt.

Eine Auflösung des Guanidins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silber versetzt einen krystallinischen Niederschlag, der, an der Luft getrocknet, 36.14 pCt. Ag enthielt. Die Formel

$$C_4 N_4 H_6 O AgNO_3$$

verlangt 36.47 pCt. Ag.

Das Guanamid $C_4 N_3 H_5 O_2$.

Ein Theil Acetoguanamin wird unter Temperaturerhöhung, von zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst. Erwärmt man dann auf dem Sandbade bis auf 150° C., so findet eine lebhafte Einwirkung statt, wobei die Temperatur bis auf 180 steigt. Man entfernt die Flüssigkeit von dem Sandbade und versetzt die erkaltete Masse mit kaltem, absoluten Alkohol, wodurch ein voluminöser Niederschlag entsteht. Derselbe wird abfiltrirt, auf Fliesspapier getrocknet, dann in Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit essigsaurem Blei ausgefällt, im Filtrate das Blei durch $H_2 S$ entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit reiner concentrirter Salzsäure versetzt, erstarrt zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln, die abfiltrirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt, mit der Formel $C_4 N_3 H_5 O_2 HCl$ übereinstimmende Zahlen ergaben:

Es wurde gefunden.		Berechnet.	
C	29.34 pCt.	C_4	29.35
H	4.01 -	H_5	3.67
N	25.26 -	N_3	25.69
Cl	21.38 -	Cl	21.70
		O_2	28.59

Die Entstehung dieser Verbindung, die ich Guanamid nenne, erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4 N_5 H_7 + 2 H_2 O = C_4 N_3 H_5 O_2 + 2 NH_3.$$

Das Guanamid ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, nur wenig löslich in Alkohol und krystallisirt aus einer heissen, alkoholischen Lösung in kleinen, rhombischen Nadeln. Die Ausbeute von Guanamid ist nicht gross, man erhält nur 20 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Ein schön krystallisirendes Platinsalz dieser Verbindung wird erhalten durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssiger, alkoholischer Platinchloridlösung. Beim Verdunsten über Schwefelsäure im Exsiccator krystallisirt das Chloroplatinat in gelben Drusen, die aus concentrischen Nadeln bestehen. Das Salz hat die Zusammensetzung:

$$(C_4 N_3 H_5 O_2 HCl)_2 PtCl_4 + 4 H_2 O.$$

0.3148 Gr. des über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Salzes, verloren im Luftbade bei 110° 0.0314 Gr. H_2O oder 9.97 pCt. H_2O. Die obige Formel verlangt 9.74 pCt. H_2O. Ferner enthielten 0.2834 Gr. des bei 110° getrockneten Salzes 0.0832 Gr. Pt, oder 29.33 pCt. Die Formel

$$(C_4 N_3 H_5 O_2 H Cl)_2 Pt Cl_4$$

verlangt 29.63 pCt. Pt. Wird Guanamid mit dem 5—6fachen Gewichte Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. gelöst, so tritt beim gelinden Erwärmen eine heftige Reaction ein. Nach dem Erkalten krystallisirt reine Cyanursäure aus, durch Wasserzusatz scheidet sich noch mehr davon ab. Das auf dem Filter ausgewaschene und einmal aus heissem Wasser umkrystallisirte Produkt ergab folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Die Formel $C_3 N_3 O_3 H_3$ verlangt.	
C	27.61 pCt.	C	27.91 pCt.
H	2.76 -	H	2.33 -
N	31.86 -	N	32.5 -
		O	37.26 -

Dass diese Substanz wirklich Cyanursäure ist, wurde constatirt durch die Bildung von Cyansäuredämpfen beim trocknen Erhitzen, Darstellen des charakteristischen, violetten Kupfersalzes, namentlich aber durch die Darstellung des in concentrirter Natronlauge unlöslichen Natriumcyanurates $C_3 N_3 O_3 Na_3$. Diese letzte von Hrn. Hofmann[1]) angegebene Reaction auf Cyanursäure muss ich auf Grund meiner Erfahrung, wo ich zum Oefteren der Cyanursäure bei der Zersetzung der Guanamine begegnete, für geringe Quantitäten als sehr empfindlich und charakteristisch bezeichnen. Die Oxydation des Guanamids durch Salpetersäure erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_4 N_3 H_5 O_2 + 4 O = C_3 N_3 H_3 O_3 + CO_2 + H_2 O.$$

[1]) Diese Ber. III, S. 771.

Einwirkung von Chlor und Brom auf das Guanamid. Wird Guanamid in wenig Wasser gelöst und durch die Flüssigkeit ein langsamer Chlorstrom geleitet, so erwärmt sie sich merklich und nach kurzer Zeit scheidet sich ein glänzend weisser, chlorhaltiger Körper krystallinisch ab. Die von den Krystallen abfiltrirte, stark salzsaure Lauge hinterliess eingedampft nur wenig salzsaures Guanamid. Die chlorhaltige, in kaltem Wasser unlösliche Substanz lässt sich aus vielem heissen umkrystallisiren, jedoch entwickelt die heisse Lösung einen schwachen Chloroformgeruch. In verdünnter, kalter Natronlauge gelöst, wird sie durch Salzsäure zum grössten Theil unverändert daraus abgeschieden. Längere Zeit mit Wasser gekocht, zersetzt sich der Körper langsam, wobei der oben bezeichnete Chloroformgeruch auftritt und gleichzeitig in der Lösung Cyanursäure nachweisbar ist. Viel rascher wird die Zersetzung in obigem Sinne durch Erwärmen mit Alkalien bewirkt. Auch nascirender Wasserstoff, aus Natriumamalgam entwickelt, bildet daraus ebenfalls Cyanursäure und den nach Chloroform riechenden Körper. Ich muss jedoch bemerken, dass darin durch die Isonitrilreaction kein Chloroform nachgewiesen werden konnte. Auch wird zum geringen Theil durch Wasserstoff das Guanamid wieder regenerirt. Die Substanz krystallisirt wasserfrei. Im Luftbade bei 110° getrocknet, verliert sie nichts an Gewicht. Bis auf 140° erhitzt, zersetzt sie sich vollständig. Zur Elementaranalyse wurden Präparate, von verschiedener Darstellung herrührend, verwendet und ergaben folgende Zahlen:

1. aus siedendem Wasser umkrystallisirt.	2. gelöst in Kali und mit HCl gefällt.	3. direkt analysirt und nur mit kaltem OH_2 gewaschen.
C 23.00 pCt.	C 23.17 pCt.	C 22.89 pCt.
H 2.79 -	H 2.79 -	H 2.83 -
N 19.76 -	N —	N 19.58 -
	Cl 31.83 -	Cl 32.58 -

Am besten stimmen die erhaltenen Zahlen auf die Formel $C_4N_3Cl_2H_5O_3$, welche C 22.43, H 2.33, N 19.16 und Cl 33.36 pCt. verlangt. Man ersieht auch, dass die aus dem nicht weiter gereinigten Produkt erhaltenen Zahlen dieser Formel am nächsten stehen. Die Einwirkung von Chlor auf das Guanamid wird dem entsprechend durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_4N_3H_5O_2 + 4Cl + H_2O = C_4N_3Cl_2H_5O_3 + 2HCl.$$

Die Zersetzung aber dieses Körpers, den ich Bichlorguanamidin nennen will, durch Alkalien, erfolgt wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_4N_3Cl_2H_5O_3 = C_3N_3O_3H_3 + CH_2Cl_2.$$

Wird zu einer, auf dem Wasserbade gelinde erwärmten, wässerigen Guanamidlösung Brom allmählig zugesetzt, so verschwindet das Brom augenblicklich und sobald kein Brom mehr aufgenommen wird,

scheidet sich in mikroskopischen Krystallen ein neues, bromhaltiges Produkt aus, das in heissem und kaltem Wasser, Alkohol und Aether vollständig unlöslich ist und mit Wasser gekocht, rasch in Bromoform und Cyanursäure zerfällt. Die letzte Beobachtung machte es sehr wahrscheinlich, dass auch das directe, durch Einwirkung von Brom auf das Guanamid erhaltene Produkt, nicht ganz frei von Cyanursäure sein würde. Zur Elementaranalyse wurden zwei von verschiedener Darstellung herrührende Präparate verwendet und zwar wurde das Präparat No. 1 mit warmem, das No. 2 nur mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	1.		2.
C	13.75 pCt.	C	13.43 pCt.
H	1.52 -	H	1.49 -
Br	61.03 -	Br	61.08 -
		N	10.89 -

Die erhaltenen Zahlen stimmen untereinander und am nächsten auf die Formel $C_3N_2Br_2O_2$, welche 13.89 pCt. C, 1.16 pCt. H, 10.81 pCt. N und 61.79 pCt. Br verlangt. Wahrscheinlicher ist es mir jedoch, namentlich auf Grund der Zersetzung mit heissem Wasser, dass die gebromte Substanz etwas Cyanursäure enthält, und dass ihre richtige Zusammensetzung durch die Formel $C_4N_3Br_3O_3H_4$, welche 12.57 pCt. C, 1.05 pCt. H, 10.99 pCt. N und 62.7 pCt. Br verlangt, ausgedrückt wird. Die grosse Zersetzbarkeit dieser Substanz jedoch macht die Entscheidung der Frage auf analytischem Wege unmöglich. Ihre Entstehung aus dem Guanamid würde der des Bichlorguanamidins analog sein, mit dem Unterschied, dass ein Wasserstoff mehr durch Brom ersetzt werde:

$$C_4N_3H_5O_2 + 6Br + H_2O = C_4N_3H_4Br_3O_3 + HBr.$$

Wie schon erwähnt zerfällt diese Substanz, die man als Tribromguanamidin bezeichnen könnte, mit Wasser gekocht, leicht in Cyanursäure und Bromoform. Das erhaltene Bromoform wurde durch Erwärmen mit Anilin und alkoholischem Kali durch die Isonitrilbildung charakterisirt, und die Cyanursäure, als solche durch die oben erwähnten Reactionen erkannt. Zum Ueberflusse wurde noch eine Elementaranalyse ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	27.98 pCt.	C_3	27.91 pCt.
H	2.52 -	H_3	2.33 -
		N_3	32.51 -
		O_3	37.26 -

Bichlorguanamin.

Aus einer wässerigen, heiss gesättigten Lösung scheidet sich das Acetoguanamin zum grössten Theil wieder aus. Wird dann die Masse mit so viel Wasser versetzt, dass sie nur einen dünnen Brei bildet,

und einem langsamen Chlorstrome ausgesetzt, so nimmt die Flüssigkeit anfangs eine dickliche Consistenz an, die beim fortgesetzten Durchleiten wieder verschwindet, während sich ein körniger Niederschlag zu Boden setzt. Dieser Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Filtrate ausgewaschen, zunächst auf Fliesspapier, dann über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet ergab mit $PbCrO_4$ verbrannt, folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Die Formel $C_4N_5H_5Cl_2$ verlangt:	
C	24.70 pCt.	C	24.74 pCt.
H	2.81 -	H	2.58 -
N	36.61 -	N	36.08 -
Cl	37.02 -	Cl	36.59 -

Der in Wasser gänzlich unlösliche Körper löst sich sehr leicht in Alkalien und kann daraus, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung durch Zusatz von Salz- oder Essigsäure abgeschieden werden. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, löst er sich darin auf, wobei gleichzeitig Chlor in Strömen entweicht und aus der klaren, salzsauren Lösung fällt durch Zusatz von Natron oder Ammoniak ein schwer löslicher, krystallinischer Körper aus, der, wenn mit Ammoniak gefällt unter dem Mikroskop durch seine dendritisch verwachsenen Krystallformen dem Salmiak täuschend ähnlich erscheint. Die gefällte Substanz besitzt, obgleich in sehr abgeschwächtem Grade, noch immer basische Eigenschaften, indem sie in Mineralsäuren sehr leicht löslich ist und auch von concentrirten, organischen Säuren gelöst wird; jedoch beim Eindampfen, auch aus der oxalsauren Lösung, sich unverändert abscheidet. Wie schon erwähnt wird sie aus den sauren Lösungen durch Alkalien gefällt. Am besten wird sie durch Umkrystallisiren aus verdünnter, heisser Essigsäure gereinigt, woraus sie sich beim Erkalten in schönen, rhombischen Nadeln abscheidet. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ergab sie bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Nach der Formel $C_4N_5H_5Cl_2$ berechnet.	
C	24.99 pCt.	C	24.74 pCt.
H	2.88 -	H	2.58 -
N	36.25 -	N	36.09 -
Cl	36.51 -	Cl	36.59 -

Ein Platinsalz dieser gechlorten Base wurde erhalten durch Auflösen der Substanz in möglichst wenig, mit Salzsäure angesäuerten Alkohol, Vermischen der Lösung mit concentrirtem, alkoholischem Platinchlorid und Verdunsten im Exiccator. Das auskrystallisirte Salz, durch Waschen mit wasserfreiem Aether von überschüssigem $PtCl_4$ befreit, über SO_4H_2 und Aetzkalk bis zu constantem Gewichte getrocknet, enthielt 24.80 pCt. Pt.

Die Formel $(C_4H_5Cl_2N_5)_2$ 2HCl $PtCl_4$ verlangt 24.65 pCt Pt. Beim Auflösen der Base in einer warmen, überschüssigen Lösung von

salpetersaurem Silber krystallisirt nach dem Erkalten ein Argentonitrat von der Zusammensetzung $C_4N_5H_5Cl_2NO_3Ag$. Das lufttrockne Salz enthält 29.67 Ag, die obige Formel verlangt 29.90 pCt. Ag. Man ersieht, dass hier ein merkwürdiger Fall von Isomerie oder wahrscheinlicher Polymerie vorliegt. Das ursprünglich durch Einwirkung von Chlor auf Guanamin erhaltene Produkt besitzt entschieden saure Eigenschaften und geht durch Einwirkung von Säure in einen basischen Körper von gleicher Zusammensetzung über, welcher Letzterer jedenfalls als das Guanamin, in welchem die zwei Methylenwasserstoffe durch Cl_2 ersetzt sind, zu betrachten ist.

Wird Acetoguanamin sehr lange der Chloreinwirkung ausgesetzt, so ist die Ausbeute an dem ursprünglichen, unlöslichen Chlorprodukt geringer; dagegen findet sich in der abfiltrirten, stark salzsauren Lauge neben Acetoguanamin und Ammoniak auch das basische Bichlorguanamin gelöst. Die gleiche Zersetzung des ursprünglichen Produktes wird ebenso wie durch Salzsäure, durch Schwefel- oder verdünnte Salpetersäure bewirkt. Merkwürdigerweise entwickelt das Rohprodukt mit Bromwasserstoffsäure erwärmt Brom, so dass eine Zersetzung der Wasserstoffsäure dabei stattzufinden scheint. Man erhält etwa die Hälfte Bichlorguanamin von dem Gewichte des ursprünglichen Produktes. Hoffentlich wird die fortgesetzte Untersuchung der zahlreichen Derivate des Acetoguanamins, deren Reihe hiermit noch nicht abgeschlossen ist, auch über diesen Punkt befriedigende Aufklärung verschaffen.

Zum Schluss möchte ich noch die Analogie hervorheben, welche in der Zersetzung des Acetoguanamins und des Melamins durch Säuren und Alkalien besteht.

So giebt mit Kali gekocht:

$$\underset{\text{Melamin.}}{C_3N_6H_6} + H_2O = \underset{\text{Ammelin.}}{C_3N_5H_5O} + NH_3$$

$$\underset{\text{Acetoguanamin.}}{C_4N_5H_7} + H_2O = \underset{\text{Guanid.}}{C_4N_4H_6O} + NH_3$$

ferner mit SO_4H_2 erwärmt:

$$\underset{\text{Melamin.}}{C_3N_6H_6} + 2H_2O = \underset{\text{Ammelid.}}{C_3N_4H_4O_2} + 2NH_3$$

$$\underset{\text{Acetoguanamin.}}{C_4N_5H_7} + 2H_2O = \underset{\text{Guanamid.}}{C_4N_3H_5O_2} + 2NH_3$$

und bei weiterer Oxydation.

$$\underset{\text{Melamin.}}{C_3N_6H_6} + 3H_2O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3N_3H_3O_3} + 3NH_3$$

$$\underset{\text{Guanamid.}}{C_4N_3H_5O_2} + 4O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3N_3H_3O_3} + CO_2 + H_2O$$

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich das Vergnügen von Hrn. J. H. Jäger unterstützt zu werden und benutze die Gelegenheit an dieser Stelle, ihm dafür meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

III.

62. E. Bandrowski: Ueber die Condensationsprodukte des valeriansauren und capronsauren Guanidins.

(Eingegangen am 14. Febr. 1876; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Verhalten des ameisensauren und essigsauren Guanidins in der Hitze liess auch in den höheren fettsauren Salzen eine Analogie erwarten. Die darauf bezüglichen Versuche habe ich auf Wunsch von Prof. Nencki übernommen und erzielte dabei folgende Resultate.

1. Butylenguanamin.

Je 50 Grm. kohlensauren Guanidins in Wasser gelöst, wurden mit der entsprechenden Menge Valeriansäure (aus Gährungsamylalkohol bereitet) neutralisirt, die Lösung in einer Porzellanschale verdampft und die weisse, fest gewordene Masse in einem Kölbchen $1\frac{1}{2}$—2 Stunden bei 220—230° C. erhitzt. Diese Temperatur stellte sich als die der Reaction am meisten günstige heraus. Das Eintreten und Dauern der Reaction deuten reichlich sich entwickelnde und nach Ammoniak stark riechende Dämpfe an. Nach dem Erkalten wurde die Masse in verdünnter Salzsäure gelöst. Das Abheben der dabei in verhältnissmässig beträchtlicher Menge abgeschiedenen Valeriansäure erwies sich als unzweckmässig, da selbe ziemlich viel der Base in Form des valeriansauren Salzes in Lösung enthält. Es wurde deshalb die Flüssigkeit direct mit einem Ueberschusse von Natronlauge versetzt. So lange die Lösung sauer reagirt, entsteht ein amorpher Niederschlag, der aber beim weiteren Zusatz der Lauge verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich langsam die Base in rhombischen Nadeln aus und wenn die Operation gut gelungen war, erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicklichen Krystallbrei. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen, auf Fliesspapier getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus den abfiltrirten Laugen kann noch etwas von der Base gewonnen werden.

Die so gereinigte Base krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln des rhombischen Systems, die namentlich beim raschen Abkühlen radialstrahlig oder längs der Hauptaxe zusammengewachsen erscheinen. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Der Schmelzpunkt lag jedesmal bei 172—173 (uncorr.) und der Erstarrungspunkt bei 127°. Schon bei 100° sublimirte sie theilweise. Die Krystalle sind wasserfrei. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

Gefunden.		Berechnet für $C_7H_{12}N_5$.	
C	49.96	C	50.29
H	8.18	H	7.78
N	41.88	N	41.91.

Demzufolge ist der erhaltene Körper ein weiterer Homologe des von Prof. Nencki entdeckten Formo- und Methylenguanamins. Die Zersetzung des valeriansauren Guanidins verlief also nach der Gleichung:

$$(CN_3H_5 . C_5H_{10}O_2)_3 = C_7H_{13}N_5 + 2\,(C_5H_{10}O_2 . NH_3) + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Daneben scheint die Reaction, gerade wie beim Erhitzen des essigsauren Guanidins, in etwas anderer Richtung zu geben. Wird nämlich das Reactionsprodukt nach beendetem Erhitzen und Erkalten nur in Wasser gelöst, so bleibt auf dem Filter ein in Wasser vollständig unlöslicher und amorpher Rückstand. Der fragliche Körper löst sich in NaHO und starken Mineralsäuren, wird jedoch durch organische Säuren gefällt. Dieses Verhalten erklärt auch die erst beim Eintreten der alkalischen Reaction verschwindende Fällung, wenn man das in verdünnter Salzsäure gelöste Reactionsprodukt mit Natronlange behandelt.

Was die Ausbeute anbetrifft, so würde man sie schwerlich als günstig betrachten. Wenigstens ist sie im Vergleiche mit der von Methylenguanamin bedeutend kleiner. Es gelang mir nie trotz der verschiedenst angestellten Versuche die Ausbeute über 4 — 5 Grm. aus 50 Grm. kohlensauren Guanidins zu erhöhen.

Der neue Körper ist eine sehr schwache Base, vermag deshalb nur mit starken Mineralsäuren Salze zu liefern. Das essigsaure Salz, das aus concentriter Lösung in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, zersetzt sich schon an der Luft, was man an dem steten Essigsäuregeruch wahrnehmen konnte. Ueber einige andere Salze will ich Folgendes mittheilen.

Das salzsaure Salz $C_7H_{13}N_5 . HCl$ scheidet sich aus stark concentrirten Lösungen in schön ausgebildeten, lebhaft glänzenden oft radialstrahlig geordneten Nadeln ab, die äusserst leicht in Wasser löslich sind. Die Chlorbestimmung ergab
gefunden: 17.08 pCt. Cl; berechnet für $C_7H_{13}N_5HCl$ = 17.44 pCt. Cl.

Das schwefelsaure Salz $C_7H_{13}N_5 . H_2SO_4$ krystallisirt aus concentrirter Lösung in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Aggregate erwiesen. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse ergab

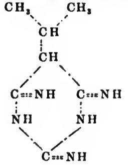
gefunden: 18.15 pCt. SO_3;
berechnet für $C_7H_{13}N_5H_2SO_4$ = 18.53 pCt. SO_3.

Das Silberdoppelsalz $C_7H_{13}N_5 . AgNO_3$ wurde erhalten durch Erwärmen und nachberiges Filtriren einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen der Base und salpetersauren Silbers und krystallisirt beim Erkalten in zarten, glitzernden Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Am Lichte bräunen sie sich. Die analytischen Zahlen sind:

Gefunden.		Berechnet für $C_7H_{13}N_5 . AgNO_3$.	
C	—	C	24.92
H	—	H	3.86
N	24.52	N	24.92
Ag	31.94	Ag	32.04
		O	14.26.

Da zufolge der gefundenen Thatsachen die Base dem Methylenguanamin homolog ist, so muss auch ihre Constitution eine analoge sein und der Unterschied nur auf dem in der Base vorhandenen Kohlenwasserstoffreste C_4H_8 beruhen. Sie ist daher als Butylenguanamin zu betrachten. In der That zeigten weitere Versuche, dass die Base auch beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, Einwirkung von Chlor, Brom etc. sich ganz analog verhält. Es gelang mir aus der durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Base entstehenden Masse mit Gewissheit ein Produkt zu isoliren, welches zufolge den bei der Verbrennung des Produktes als solchen oder als salzsauren Salzes erhaltenen Zahlen durch die Formel $C_7H_{11}N_3O_2$ auszudrücken und demgemäss als Butylenguanamid zu bezeichnen wäre. Weiter stellte es sich heraus, dass der Körper $C_7H_{11}N_3O_2$ mit Salpetersäure (1.3) oxydirt eine Säure liefert, die durch ihr Verhalten, namentlich durch Ausstossung der Cyansäuredämpfe beim Erhitzen am Platinblech, durch die Bildung des im überschüssigen Natronlauge unlöslichen Natronsalzes und zuletzt durch die violetten, schön geformten Krystalle, die sie mit einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung gab — unzweifelhaft als Cyanursäure charakterisirt wurde. Die Oxydation des Butylenguanamins vollzieht sich also im Wesentlichen auf gleiche Weise wie die des Methylenguanamins. Als bemerkenswerthen Unterschied hebe ich den starken, widerlichen Geruch hervor, der sich beim Versetzen des Oxydationsproduktes mit Natronlauge entwickelte und unzweifelhaft das Vorhandensein eines Isonitrils — wahrscheinlich des Butylisonitrils — andeutete. Diese Thatsache ermangelt bis jetzt einer Erklärung.

Die Constitution des Butylenguanamins wäre also analog den niederen Homologen ausgedrückt durch die Formel



Icb bin mit dem eingehenderen Studium der Oxydationsprodukte wie der verschiedenen Chlor- und Bromderivate beschäftigt. Hier will icb nocb bemerken, dass durch Vertretung eines Wasserstoffs durcb Brom im Butylenguanamid $C_7 H_{11} N_3 O_2$ und Ersetzen des Broms durch CN mittelst AgCN ein dem Theïn wahrscheinlich isomerer Körper erhalten werden kann.

II. Amylenguanamin $C_8 H_{15} N_5$.

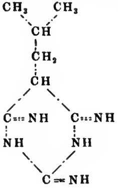
Die zu diesen Versucben nötbige Capronsäure wurde von C. A. F. Kahlbaum als „Capronsäure erbalten durcb Gährung" bezogen. Da von vornherein an der Reinheit der Säure zu zweifeln war, so unterwarf icb sie einer einmaligen Destillation. Die Säure siedete von 192—205°. Zur Darstellung des Amylenguanamins wurde die bei 192—200° übergebende Fraction angewandt. Die Reaction vollzog sicb unter genau gleichen Bedingungen und Erscheinungen wie beim Butylenguanamin. Der durcb Natronlauge gefällte Körper liess sich jedocb durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten. Es wurde desbalb die ganze Menge der unreinen Base in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und stark eingeengt. Die Flüssigkeit wird beim langsamen Erkalten von pracbtvoll ausgebildeten, flacben Nadeln durchsetzt, welche abfiltrirt und auf Fliesspapier getrocknet wurden. In den Laugen schieden sich nach längerem Stehen kleine, drusig zusammengewachsene, weisse Krystalle ab, welche nicht weiter untersucht wurden. — Die zuerst abgescbiedenen Krystalle, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, stellen weisse, perlmutterglänzende, manchmal 1—2 Mm. lange Säulen dar und bilden überbaupt eins der schönsten Guanaminsalze. Sie sind äusserst leicht löslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden.		Berechnet für $C_8 H_{15} N_5$ H Cl.	
C	43.81	C	44.13
H	7.87	H	7.36
N	31.61	N	32.17
Cl	16.17	Cl	16.32.

Diese Zahlen liessen keinen Zweifel; dass man es mit dem salzsauren Salze des Amylenguanamins zu tbun hatte. Es wurde deshalb das Salz, um die freie Base darzustellen, in Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Es setzte sich ein blendend weisser Niederschlag zu Boden, der nach vollständigem Auswascben aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Base scheidet sich langsam, ohne jede Trübung in weissen Krystallen ab. Getrocknet bei 100° ergaben diese bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Gefunden.		Berechnet für $C_8 H_{15} N_5$.	
C	53.19	C	53.04
H	8.49	H	8.28

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Reinheit der Base, welche aus kleinen, glitzernden Krystallen besteht, die unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, quadratische Pyramiden, zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft erscheinen. Manchmal sind die Krystalle dendritartig verwachsen und erinnern alsdann lebhaft an Salmiakkrystallisationen. Oft bilden sie auch Zwillinge. Sie sind wasserfrei, sehr schwer löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol. Der Schmelzpunkt lag jedesmal bei 177—178° (uncorr.). Der Erstarrungspunkt bei etwa 144°. Sonst lassen sich die der ganzen Reihe von Guanaminen gemeinschaftlichen Eigenschaften auch hier wiedererkennen, so dass ihr demnach die Formel



beigelegt werden darf.

IV.

63. M. Nencki: Ueber die Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aus den vorangegangenen Mittheilungen ist ersichtlich, dass die Guanidinsalze der einbasischen Fettsäuren, auf höhere Temperaturen erhitzt, eine homologe Reihe der Guanaminbasen liefern, deren Entstehung durch die allgemeine Gleichung:

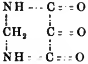
$$(C_n H_{2n} O_2 CN_3 H_5)_3 = C_{n+2} H_{2n+3} N_5 + 2(C_n H_{2n} O_2) + CO_2 + 4NH_3$$

ausgedrückt wird. Ebenfalls wird dadurch die früher ausgesprochene Ansicht [1]), dass das von dem Formoguanamin nur durch die CH_2-Gruppe verschiedene Acetoguanamin thatsächlich das Methylen ent-

[1]) Diese Berichte VII, 1592.

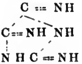
halte, bestätigt. Dagegen spricht das constante Auftreten der Cyanursäure, als das letzte Oxydationsprodukt der Guanamine, gegen die Annahme, dass die in Folge der ausgetretenen Amidogruppen bei der Condensation des Guanidins freigewordenen Kohlenstoffvalenzen, sich gegenseitig binden. Wäre diese Annahme richtig, so müsste das Acetoguanamin bei fortgesetzter Oxydation nicht Cyanursäure und Kohlensäure, sondern substituirte Harnstoffe liefern.

Ich habe in der That erwartet, aus dem Guanamid durch Ersetzen noch eines NH-Restes durch O einen der Barbitursäure isomeren Körper, etwa von folgender Structur:

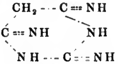


zu erhalten.

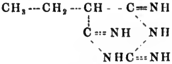
Indessen lässt das Auftreten der Cyanursäure beim Behandeln des Guanamids mit Salpetersäure und beim Kochen des gechlorten oder des gebromten Derivates des letzteren mit Wasser, keinen Zweifel, dass in den Guanaminen die Verkettung der drei, von dem Guanidin herrührenden Kohlenstoffatome nicht durch die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffvalenzen, sondern durch die NH-Reste geschieht. Danach scheint mir die folgende Struktur die wahrscheinlichste dieser Basen zu sein:



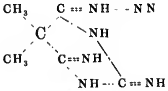
Formoguanamin.



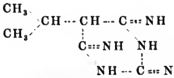
Aceto- (Methylen-) Guanamin.



Propylenguanamin.

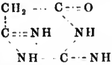


Isopropylenguanamin.

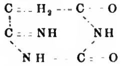


Butylenguanamin (aus Gährungsvaleriansäure u. s. w.)

Das aus dem Methylenguanamin entstehende Guanid würde folgende Struktur haben:

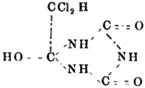


das Guanamid aber folgende:

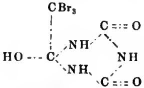


Die Entstehung des Guanids und des Guanamids aus dem Methylenguanamin geschieht durch Aufnahme von einem und zwei Molekülen Wasser und Austritt von einem resp. zwei Ammoniakmolekülen. In der Regel werden Amidokörper, mit Säuren oder Alkalien behandelt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak, in Hydroxylderivate übergeführt. Bei der Einwirkung auf Imidokörper sind aber die beiden Wasserstoffe des Wassermoleküls zur Ueberführung der NH-Gruppe in NH_3 erforderlich und an Stelle der Imidogruppe wird der Sauerstoff des Wassers mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden.

Die beiden, durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das Guanamid entstehenden Derivate haben wahrscheinlich folgende Struktur:

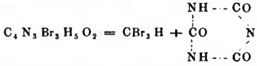


Bichlorguanamidin.

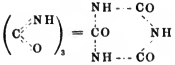


Tribromguanamidin.

In diesen beiden Körpern wird die bis dahin geschlossene Kette unter Aufnahme von Wasser in eine offene verwandelt, und es bedarf nur einer gelinden Einwirkung, um das locker gewordene Molekül zum Zerfall in seine Komponenten zu bringen. Das Tribromguanamidin mit Wasser erwärmt, zerfällt in Bromoform und Cyanursäure, ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



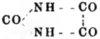
Die sich hieraus ergebende Strukturformel der Cyanursäure erklärt auch am einfachsten die Beziehungen dieses Körpers zur Cyansäure und überhaupt zu der ganzen Cyangruppe. Wie alle Polymerisationen in der Cyangruppe, beruht der Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure auf einer Verschiebung der Atome im Molekül, wie aus folgender Formel ersichtlich:



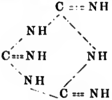
und es würde schwer sein, eine einfachere Vorstellung zu finden, um den Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure und die Rückverwandlung der letzteren in Cyansäure zu erklären. Die durch Metalle vertretbaren Wasserstoffe der Cyanursäure sind die Imidowasserstoffe, ähnlich wie in der Cyansäure und den zahlreichen Derivaten der Harnsäure, wie z. B. in der zweibasischen Barbitursäure:

$$CO\left\langle {NH \atop NH} \right\rangle C_3H_2O_2,$$

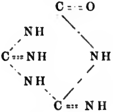
oder der Parabansäure:



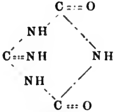
Nach der für die Guanamine und die Cyanursäure aufgestellten Formel haben das Melamin, die Melanurensäure und das Chlorcyanamid folgende Struktur:



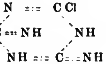
Melamin.



Ammelin.

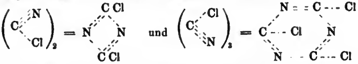


Melanursäure.



Chlorocyanamid.

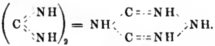
Auf einer Atomverschiebung im Molekül beruht die Umwandlung des gasförmigen Chlorcyans zu flüssigem oder festem:



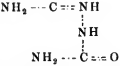
und ebenfalls seine Umwandlung durch Ammoniak in Cyanamid

$$C\left\langle {N \atop Cl} \right. + 2(NH_3) = C\left\langle {NH \atop NH} \right. + NH_3HCl.$$

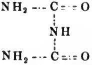
Auch der Uebergang des Cyanamids in Dicyanamid ergiebt sich hieraus sehr einfach:



Diese Strukturformel hat bereits Hr. Mulder[1]) von anderen Gesichtspunkten ausgehend für das Dicyanamid aufgestellt. Das Dicyanamid geht unter Aufnahme von Wasser in das Dicyandiamidin über, dessen Struktur folgende ist[2]):



Die geschlossene Kette des Dicyanamids wird durch Aufnahme von Wasser in eine offene verwandelt und das Dicyandiamidin entspricht dem Biuret, in welchem der zweiwerthige NH-Rest einen O vertritt.



Biuret.

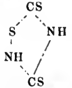
Ebenso einfach lässt sich von diesen Gesichtspunkten aus die Konstitution der besser studirten Sulfocyanverbindungen erklären. Nach den Mittheilungen des Hrn. Fleischer[3]) wird die Persulfocyansäure durch alkoholisches Kali in Dithiocyansäure und Schwefel zerlegt.

$$C_2 N_2 S_3 H_2 + 2KHO = C_2 N_2 S_2 K_2 + S + 2H_2 O$$

und die Struktur dieser beiden Körper ist folgende:



Dithiocyansäure.



Persulfocyansäure.

Diese Constitutionsformel erklärt auch sehr einfach das Verhalten der Perusulfosäure gegen Reductionsmittel. Glutz[4]) machte die Beobachtung, dass Persulfocyansäure durch nascirende Jodwasserstoffsäure oder Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure im Sinne folgender Gleichung zersetzt wird:

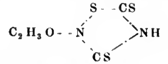
---

[1]) Diese Ber. VI, S. 657.
[2]) E. Baumann, diese Ber. VII, S. 1766.
[3]) Annal. Chem. Pharm. Bd. 179, S. 208.
[4]) Annal. Chem. Pharm. Bd. 154, S. 41.

$$C_2S_3H_2N_2 + H_2 = CSH_4N_2 + CS_2$$

Persulfocyansäure. Sulfoharnstoff.

Auch die von mir und Leppert[1]) erhaltene Acetylpersulfocyansäure

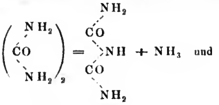


liefert mit nascirendem Wasserstoff, in saurer Lösung behandelt, ebenfalls Sulfoharnstoff. Bei dieser Reaction werden die beiden Imidoreste der Persulfocyansäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in Amidogruppen verwandelt. Hier ist die Bildung des Sulfoharnstoffs noch insofern interessant, als sie für die Annahme spricht, dass der Schwefel resp. Sauerstoff in den polymeren Cyanverbindungen mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, dass also von den beiden möglichen Formeln der Cyanursäure

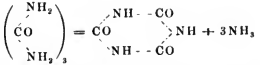


die erste die wahrscheinlichere ist.

Die Entstehung der Guanamine beim Erhitzen der Guanidinsalze hat übrigens ihr vollkommenes Analogon in der Bildung des Biurets und der Cyanursäure beim Erhitzen des Harnstoffes für sich.



Biuret.



Im ersten Falle liefern zwei Amidogruppen der beiden Harnstoffmoleküle unter Austritt von NH_3 den zweiwerthigen, verbindenden NH-Rest. Im zweiten Falle werden die beiden Amidogruppen in jedem der drei Harnstoffmoleküle in NH-Rest und NH_3 übergeführt. Durch weiteres Erhitzen entstehen aus dem Harnstoff das Ammelid

[1]) Diese Ber. VI, S. 902.

und das Mellon. Dabei wird ausser Ammoniak noch Kohlensäure entwickelt. Wenn auch die Molekularformel der beiden letzten Substanzen nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so ergiebt sich doch aus den von Laurent und Gerhardt[1]) dafür gegebenen Bildungsgleichungen:

$$4(CN_2H_4O) = \underset{\text{Ammelid.}}{C_3N_4H_4O_2} + CO_2 + NH_3$$

$$6(\underset{\text{Ammelid.}}{C_3H_4N_4O_2}) = 3(C_3H_2N_3O_3 + CHNO + NH_3) + \underset{\text{Mellon.}}{C_6H_3M_9}$$

und aus dem Verhalten dieser Substanzen gegen Säuren und Alkalien, dass ihre molekulare Struktur durch das gleiche Condensationsgesetz bedingt ist, d. h. dass die Kohlenstoffatome im Molekül nicht durch gegenseitige Bindung, sondern durch die Stickstoffaffinitäten verkettet werden.

Bern, im Februar 1876.

---

64. Emanuele Paternò u. Giovanni Briosi: Ueber Hesperidin.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der Mittheilungen des Hrn. Hilger über das Hesperidin, die wir in diesen Berichten (1. Heft dieses Jahres) lasen, sehen wir uns veranlasst, über einige Untersuchungen, die mit demselben Körper im hiesigen Universitäts-Laboratorium vorgenommen wurden, zu berichten.

Schon im vorigen Jahre hatten wir uns vorgenommen, die krystallisirte Substanz, welche Lebreton zuerst aus der Apfelsine gewonnen hatte, und welche noch so unvollkommen bekannt war, etwas näher zu studiren. Nach verschiedenen Vorproben, um den fraglichen Stoff auszuscheiden, entschieden wir uns schliesslich für die Methode, die Pfeffer in der „Botanischen Zeitung" (Jahrgang 1874, No. 32) angiebt, und welche in Folgendem besteht.

Die zerschnittenen und zerquetschten Früchte werden mit verdünntem Alkohol übergossen (1 Theil Alkohol auf 3 Theile Wasser), Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt, nach einem oder besser einigen Tagen abfiltrirt und aus dem Filtrate das unreine Hesperidin, durch Uebersättigen mit Salzsäure, in Form von Sphärokrystallen ausgeschieden. Das Hesperidin, mit dessen Untersuchung wir uns beschäftigen, wurde aus den Früchten des gewöhnlichen Baumes *Citrus aurantium Risso* extrahirt; wir haben aber auch Hesperidin in den reifen Früchten des *Citrus limonum*, des *Citrus*

[1]) Annales de Chim. et Phys. T. 19, p. 95, 1847.

medica u. a. nachgewiesen. Aus ungefähr 4000 Stück reifen Apfelsinen gewannen wir circa 180 Gr. trockenes, unreines Hesperidin.

Um die Substanz vollkommen rein darzustellen, haben wir mit manchen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, da die Angabe von Pfeffer, das durch die oben erwähnte Methode gewonnene, unreine Hesperidin fünf oder sechs Mal durch ein Gemisch von Wasser, Alkohol und Aetzkali zu lösen und durch Säure wieder auszufällen, uns kein vollständig befriedigendes Ergebniss lieferte.

Wir bemühten uns demnach, eine andere Methode ausfindig zu machen, die auf eine ziemlich grosse Menge von Substanz leicht anwendbar und gleichzeitig mit nicht zu grossem Verluste an Material verbunden wäre. Das Hesperidin ist nun aber in Wasser, Alkohol, Aether, Mischung von Aether und Alkohol in verschiedenen Verhältnissen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Amylalkohol, Chloroform, Benzin, Anisol u. s. w. fast unlöslich, was uns die Aufgabe ziemlich erschwert; nur Essigsäure lieferte uns ein besseres Resultat. Sechzig Gr. der Substanz wurden mit Essigsäure zum Sieden (8 — 10 Minuten lang) gebracht. Der grösste Theil löste sich auf und nach dem Erkalten schied sich zuerst eine harzige, dunkle, formlose Masse ab, die durch Filtriren entfernt wurde. Nach zwei Tagen aber bildete sich dann in dem dunklen Filtrate ein weisser Niederschlag, der aus sehr feinen Nadeln und Sphärokrystallen von Hesperidin bestand.

Die Bildung des Niederschlages in der Essigsäurelösung geht sehr langsam vor sich und dauert verschiedene Monate; der Niederschlag selbst aber ist beinahe rein zu nennen. Das so gewonnene Hesperidin haben wir dann neuerdings wieder mit reiner Essigsäure behandelt, um es möglichst rein zu erhalten.

Den Schmelzpunkt der verschiedenen Niederschläge, die sich von der Essigsäurelösung nach und nach schieden, haben wir bei 243° bis 245° C. gefunden, d. h. sehr entfernt von dem, was bisher angenommen wurde (109°), und andererseits aber sehr nahe dem angenommenen Schmelzpunkt des Limonins (244). Das Hesperidin wird beim Schmelzen in eine gelbliche, harzähnliche, durchsichtige Substanz umgewandelt.

Wir unterwarfen zwei verschiedene Niederschläge der Elementaranalyse und erhielten dabei folgendes Resultat:

C	53.80 pCt.	53.08 pCt.,
H	5.88 -	5.95 -

Stickstoff war nicht nachzuweisen.

Einige vorläufige Untersuchungen haben uns ferner gezeigt, dass das Hesperidin sich leicht in Ammoniak auflöst; wird aber die Lösung zur Trockne verdampft und wieder mit ammoniakalischem Wasser gelöst, dann scheidet sich durch Salzsäure nicht mehr der krystallisirte Niederschlag von Hesperidin aus. Mit Picrinsäure ver-

bindet es sich nicht, mit Chloracetyl erhitzt, verändert es sich zum Theil, aber bestimmte chemische Individuen scheinen sich nicht zu bilden. Eine 3 bis 4 Tage währende Erhitznng auf dem Wasserbade mit Barytlösnng in zugeschmolzenen Röhren hat ebenfalls kein Resultat ergeben.

Das Hesperidin löst sich ziemlich leicht, ausser in Alkalien, auch in Anilin auf; beim Erkalten bildet sich kein Niederschlag von Sphärokrystallen, wenn mau aber Aether iu grosser Menge zusetzt, dann scheidet sich ein sehr reiner Niederschlag von Sphärokrystallen ab, den wir jetzt am Begriffe stehen, zu untersnchen.

Obschon wir unseren Untersnchnngen viele Zeit opferten, so befinden wir nns noch am Anfange derselben und machen nur die vorliegende Mittheilung, um anzukündigen, dass wir uns gleichzeitig mit Hrn. Hilger dem Studinm des fraglichen Stoffes widmen.

Auch mit dem Studium des Limonins, aus dem Saamen der Früchte des *Citrus aurantium* gewonnen, beschäftigen wir uns und hoffen, bald darüber Mittheilungen zu machen.

---

65. Emil Berglund: Ueber die Amidosulfonsäure.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium in Lund.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

H. Rose hat durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid einen Körper dargestellt, welchen er „wasserfreies schwefelsaures Ammoniak“, unter der Formel $2H^3N, SO^3$, naunte (Pogg. Annal. XXXII, S. 81). In rein quantitativer Hinsicht unterscheidet sich dieser Körper von gewöhnlichem Ammoniaksulfat durch ein Minus von 1 Mol. Wasser und in qualitativer dadurch, dass in einer wässerigen Lösnng desselben das Vorhandensein von Schwefelsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum entdeckt werden kann. In zwei später folgenden Abhandlungen (Pogg. Annal. XLVII, S. 471 und XLIX, S. 183) vervollständigt Rose seine Angaben über den fraglichen Gegenstand nnd kommt schliesslich zu dem Resultat, dass das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak in zwei isomeren Modificationen, beide daher mit der empirischen Formel $2H^3N, SO^3$ auftreten kann, nämlich: 1) Snlphatammon, ein weisser, pnlverförmiger Körper, welcher direct durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid entsteht; leicht in Wasser löslich, aus der Lösung bildet sich durch Zusatz von Bariumchlorid eine geringe Quantität Bariumsulfat; Strontium und Calciumsalz liefern keine bemerkbare Reaction; 2) Parasulphatammon, welches durch Abdampfen aus

der Lösung des vorgenannten Körpers in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen wird. Die Lösung giebt mit Bariumchlorid keine merkliche Reaction.

Rose's Untersuchungen wurden von Jaquelin aufgenommen (Ann. de Chim. et Phys. 3. Ser, VIII, S. 293). Er stellte das „wasserfreie schwefelsaure Ammoniak", welches er „Sulphamid" benennt, in ungefähr derselben Weise wie Rose dar, lässt aber das Ammoniak auf gasförmiges Schwefelsäureanhydrid einwirken und erhitzt das zuerst erhaltene Produkt bis zum Schmelzen, wodurch alles anhaftende Ammoniak ausgetrieben wird. Der auf diese Art erhaltene Körper ist in Wasser löslich und ohne Veränderung krystallisirbar, giebt keine Reaction mit Bariumchlorid und hat die Zusammensetzung $3\,H^3N, 2\,SO^3$. Jaquelin hat hieraus einige Derivate dargestellt, von welchen jedoch nur eins seiner Zusammenstellung nach bestimmt worden ist. Sulphamid giebt nämlich in einer ammoniakalischen Lösung von Bariumchlorid einen weissen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2\,H^3N, 3\,SO^3, 2\,BaO$ haben soll.

Woronin [1]), der meines Wissens der letzte ist, welcher sich mit hierher gehörigen Fragen beschäftigt hat, erklärt den durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid zuerst entstehenden Körper für „sulphaminsaures Ammoniumoxyd"

$$(NH^4 . O . SO^2\,NH^2).$$

Wird dasselbe in Wasser aufgelöst, so erhält man durch Abdampfen Krystalle von „saurem sulphaminsaurem Ammoniumoxyd"

$$(H^4N, H . O^2 . (SO^2)^2\,N^2H^4).$$

Stellt man nun diese Untersuchungen, sowie sie detaillirt in den vorstehend citirten Abhandlungen vorliegen, zusammen, so wird man leicht finden, dass Rose's „Sulphatammon" und Woronin's „sulphaminsaures Ammoniumoxyd" mit der übereinstimmend angegebenen empirischen Formel $2\,H^3N, SO^3$, ohne Zweifel ein und derselbe Körper sind. Ebenso sind Rose's „Parasulphatammon", Jaquelin's „Sulphamid" und Woronin's „saures sulphaminsaures Ammoniumoxyd" identisch. Für den erstgenannten Körper wird indess die Zusammensetzung $2\,H^3N, SO^3$, für die letzteren $3\,H^3N, 2\,SO^3$ gegeben. Rose's Formel dürfte unter diesen Umständen ohne Weiteres verworfen werden können, da dieselbe sich auf sehr unvollständige analytische Bestimmungen gründet.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefelsäure ($HOSO^2Cl$) habe ich einen Körper dargestellt, welcher ohne Zweifel als das Ammoniumsalz einer Säure von der Formel

[1]) Report. Chim. pure II, S. 452; Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 54; Jahresber. 1860, S. 80.

$$\begin{matrix} HO.SO^2 \\ HO.SO^2 \end{matrix} NH$$

betrachtet werden kann. Die Säure dürfte zweckmässig als Imidosulfonsäure bezeichnet werden. Das fragliche Ammoniumsalz, dessen Formel somit $(H^4N)^2 O^2 (SO^2)^2 NH$ ist, stellt sich identisch mit Rose's Parasulphatammon, Jaquelin's Sulphamid und Woronin's saurem sulfaminsauren Ammoniumoxyd, und zwar will ich die Gründe anführen, welche mich im Gegensatz zu Woronin's Ansicht zur Annahme der genannten rationellen Formel veranlasst haben. Die wichtigsten sind folgende. Bei der Behandlung mit kochendem Kalihydrat werden ⅔ des Stickstoffs mit Leichtigkeit als Ammoniak, gleichwie aus einem gewöhnlichen Ammoniumsalz, ausgetrieben, wogegen das letzte Drittheil erst durch Glühen mit Natronkalk frei gemacht wird. Weiterhin ist es mir gelungen, zahlreiche Derivate des ursprünglichen Salzes darzustellen, welche ohne Ausnahme auf 2 At. Schwefel 1 At. Stickstoff enthalten. Da alle Eigenschaften dieser Körper beweisen, dass sie Verbindungen genau derselben Art sind wie die ursprüngliche, so scheint die Zusammensetzung derselben mit voller Sicherheit anzudeuten, dass nur ⅓ des Stickstoffs im Ammoniumsalz für den Bestand der eingehenden Säure erforderlich ist.

Nimmt man nun an, dass „das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak" ebensowohl wie die Derivate desselben Salze der Imidosulfonsäure sind, so bleibt noch eine Erklärung für die von Rose und Woronin übereinstimmend gefundene empirische Formel $2H^3N, SO^3$ für das mit Ammoniak und Schwefelsäureanhydrid ganz ursprünglich erhaltene Produkt zu suchen. Zu diesem Zwecke haben wir zuerst einige Mittheilungen über die Basicität der Imidosulfonsäure zu machen.

Diese Säure ist nicht, wie die Formel derselben vorweg andeuten könnte, 2- sondern eher 3-basisch. Der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff kann, obschon nicht mit derselben Leichtigkeit wie der übrige in die Verbindung eingehende, gegen positive Radicale ausgetauscht werden. Man kann daher eine ganze Reihe von Salzen darstellen, welche nach der generellen Formel $R^2O^2 (SO^2)^2 NR$ zusammengesetzt sind. Der Kürze wegen nennen wir diese Salze „basische". Dieselben sind für die Säure ganz charakteristisch und krystallisiren zuweilen gut.

Sind wir nun mit dieser Eigenschaft der Imidosulfonsäure bekannt, so ist die Erklärung von Rose's und Woronin's Formel

$$2H^3N, SO^3$$

leicht gefunden. Dieselbe möchte rationel geschrieben folgendermaassen lauten:

$$(H^4N)^2 O^2 (SO^2)^2 NNH^4$$

und der Körper somit als „basisches Ammoniumimidosulfonat" be-

zeichnet werden können. Diese Formel stimmt auch am besten mit den für den fraglichen Körper gefundenen Reactionen überein.

Die Imidosulfonsäure ergiebt somit zwei Reihen von Salzen: „neutrale" mit der generellen Formel $R^2O^2(SO^2)^2NH$ und „basische" mit der Formel $R^2 . O^2(SO^2)^2NR$. Alle diese Salze zeichnen sich durch das besonders feste Zusammenhängen des in der Verbindung eingehenden Schwefels mit dem Stickstoff aus. Dass dem so ist, wird einerseits dadurch bewiesen, dass sie erst nach längerer Einwirkung von Bariumchlorid und auch dann nur theilweise nach der Reactionsformel

$$R^2O^2(SO^2)^2NH + 2H^2O = R^2O^2SO^2 + H^4N, H.O^2SO^2$$

zu Sulfat übergehen, andererseits dadurch, dass der Stickstoff erst durch Glühen mit Natronkalk frei gemacht wird.

Die neutralen Salze sind im Allgemeinen sehr leicht löslich; nur diejenigen mit Ammonium, Kalium und Barium sind krystallisirbar. Das Kaliumsalz zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus.

Uebrigens ist das Kaliumsalz insofern von ganz besonderem Interesse, weil sich dasselbe mit Claus' sogenannten „disulfammonsaurem Kali" (Ann. d. Ch. u. Ph. 152 S. 335 und 158 S. 53 u. 194) identisch erwiesen hat. Claus nimmt jedoch die Formel

$$K^2O^2(SO^2)^2NH^3$$

an, welche sich nur durch 2 At. Wasserstoff von der im Vorigen für neutrales Kaliumimidosulfonat angegebenen unterscheidet. Durch Analyse kann es daher schwerlich bewiesen werden, welche dieser Formeln den Vorzug verdient, aber Claus' Formel ist sowohl mit der Darstellung von Imidosulfonaten (aus H^3N und $HO.SO^2Cl$) als mit gewissen Reactionen derselben unvereinbar. Inwiefern die veränderte Auffassung des disulfammonsauren Kali auf die Formeln der übrigen von Claus dargestellten schwefelstickstoffsauren Salze von Fremy einwirken, lässt sich nicht ohne besondere Untersuchungen feststellen. Soviel scheint jedoch gewiss zu sein, dass die vorher schon etwas unsichere Stellung des sogenannten „tetrasulfammonsauren Kali" noch mehr unhaltbar wird.

Die basischen Salze sind viel beständiger und überhaupt schwerer löslich als die neutralen. Die meisten werden in krystallinischer Form erhalten und in der Regel gehen sie bei Behandlung mit sogar schwachen Säuren zu neutralen über. Ein Bleisalz ergiebt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Imidosulfonsäure, welche jedoch sehr unbeständig ist. Interessant ist eine Reihe von Salzen unter der allgemeinen Formel:

$$K^2O^2(SO^2)^2N.Hg.N(SO^2)^2O^2R^2,$$

worin das Quecksilber mit besonderer Kraft gebunden ist. Dieselben könnten daher zweckmässig als Salze einer selbstständigen Säure

Quecksilberimidosulfonsäure ($H^4O^4(SO^2)^4N^2Hg$) betrachtet werden, besonders da diese in freier Form dargestellt werden kann. Man erhält dieselbe durch Behandlung des Salzes $Ba^2O^4(SO^2)^4N^2Hg$ mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure. Jedoch ist sie von geringer Beständigkeit.

Göthsborg, September 1875.

66. Oscar Jacobsen: Ueber die Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröls und ihre Trennung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die beiden Trimethylbenzole, Mesitylen und Pseudocumol, welche von Fittig durch die Darstellung ihrer Trinitroderivate und deren Reductionsprodukte in dem früher sogenannten Steinkohlentheercumol nachgewiesen wurden, hat man bisher nicht aus diesem Material abzuscheiden vermocht, so dass man für die Gewinnung des Mesitylens auf die Condensation des Acetons, für die des Pseudocumols auf die Fittig'sche Synthese angewiesen blieb.

Eine auf die Abscheidung dieser Kohlenwasserstoffe aus dem Theeröl abzielende Untersuchung erschien mir aber auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil verschiedene Beobachtungen die Vermuthung nahe legten, dass ausser jenen beiden auch das dritte, noch nicht bekannte Trimethylbenzol im Steinkohlentheer enthalten sein möchte.

Ich rechne dahin die auch von Fittig gemachte Beobachtung, dass aus dem wiederholt bei 160—167° übergegangenen Steinkohlentheercumol durch Nitrirung immer eine kleine Menge einer dritten, schon unter 185° schmelzenden Trinitroverbindung erhalten wird.

Besonders aber musste es mir auffallen, dass ich bei einer vor Jahren ausgeführten Untersuchung der mesitylenschwefelsauren und der damals sogenannten isocumolschwefelsauren Salze[1]) nicht das so charakteristische, mesitylenschwefelsaure Barium aus dem Steinkohlentheercumol erhalten hatte und dadurch zu der Erkenntniss geführt worden war, dass das Isocumol ein Gemenge des Mesitylens mit einem Isomeren sei.

Auch jetzt habe ich vergeblich versucht, aus damals dargestelltem isocumolschwefelsauren Barium durch Krystallisation unter den mannigfachsten Bedingungen das ganz verschiedene Bariumsalz der Mesitylenschwefelsäure abzuscheiden.

[1]) Annalen d. Chemie 146, S. 85.

Der Grund davon konnte der sein, dass das sogenannte isocumolschwefelsaure Barium ein noch complicirteres Gemenge wäre, als sich nach unserer jetzigen Kenntniss des Steinkohlentheercumols vorhersehen liess.

Freilich war hierbei nicht nur an die etwaige Beimengung eines Derivats des dritten Trimethylbenzols zu denken, sondern auch an die Möglichkeit, dass aus dem Pseudocumol beim Behandeln mit Schwefelsäure gleichzeitig mehrere Sulfosäuren entstanden sein könnten.

Ich will hier gleich bemerken, dass bei meiner jetzigen Untersuchung keine dieser Voraussetzungen sich als richtig erwiesen hat.

Es kommt im Steinkohlentheeröl kein drittes Trimethylbenzol vor, und das Pseudocumol bildet beim Auflösen in erwärmter Schwefelsäure nur eine einzige Sulfonsäure.

Mein früher sogenanntes isocumolschwefelsaures Barium erwies sich aber nicht als ein blosses Gemenge von mesitylen- und pseudocumol-schwefelsaurem Salz, sondern als ein aus beiden entstandenes, wohlcharakterisirtes Doppelsalz.

Es liegt hier also einer jener Fälle vor, auf welche ganz kürzlich Salkowsky[1]) mit Recht aufmerksam gemacht hat, wo nämlich die Entstehung solcher Doppelsalze zu Täuschungen führen kann.

Die näheren Angaben über dies eigenthümliche Doppelsalz und die Vergleichung desselben mit den in diesem Falle isomeren Componenten werde ich in der demnächstigen ausführlicheren Veröffentlichung dieser Untersuchung folgen lassen.

Die Trennung der beiden Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröls habe ich bewerkstelligt durch die vorgängige Darstellung der Amide ihrer Sulfonsäuren.

Aus dem Gemisch der sulfonsauren Natriumsalze wurden durch Phosphorpentachlorid die Säurechloride, aus diesen durch Ammoniak die Amide dargestellt.

Diese Amide lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol sehr leicht vollständig von einander trennen.

Das Mesitylensulfamid bildet, aus Alkohol krystallisirt, eine weiche, langfasrige, asbestähnliche Masse. Aus heisser, wässriger Lösung wird es beim Erkalten in sehr langen, haarfeinen Nadeln ausgeschieden. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141 bis 142°.

Das Pseudocumolsulfamid ist weit weniger löslich in Alkohol und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten der alkoholischen Lösung in harten, durchsichtigen, kurzen, prismatischen Krystallen aus. Es schmilzt bei 175—176°.

[1]) Diese Berichte IX, S. 26.

Beide Amide können ohne Zersetzung anhaltend mit Wasser gekocht werden. Von concentrirter Salzsäure werden sie erst bei einer Temperatur zersetzt, hei welcher anch die Sulfonsänren weiter in Schwefelsänre nnd die Kohlenwasserstoffe zerfallen.

Diese Kohlenwasserstoffe selher wurden daher gewonnen durch kurzes Erhitzen der Amide mit rauchender Salzsäure auf 170—175°.

Das Mesitylen sowohl, wie das Psendocnmol erwiesen sich nach dem Waschen mit Natronlauge und eiumaliger Destillation als vollständig rein.

Aus den zwei Sorten Steinkohlentheeröl verschiedener Herkunft, die ich in grösster Menge als Ausgangsmaterial benntzte, erhielt ich das Pseudocumol in grösserer Menge als das Mesitylen. In einem dritten Falle schien das Mesitylen etwas zu überwiegen.

Will man auf die Gewinnung des Mesitylens verzichten, so lässt sich der grösste Theil des im Steinkohlentheeröl enthaltenen Pseudocumols auch anf einem einfacheren Wege rein darans abscheiden.

Die Psendocumolschwefelsänre krystallisirt mit Krystallwasser in stumpfen Rhomhoëdern, die in Wasser sehr leicht, in verdünnter Schwefelsäure aber verhältnissmässig schwer, und zwar erheblich schwerer löslich sind, als die Mesitylenschwefelsänre.

Wenn man daher die Lösung der gemischten Kohlenwasserstoffe in Schwefelsäure mit einer passenden Menge Wasser versetzt, so lässt sich aus dem in der Kälte entstehenden Krystallbrei die Pseudocnmolschwefclsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren so vollständig von der Mesitylenschwefelsäure trennen, dass in dem darans ahgeschiedenen Kohlenwasserstoff dnrch Darstellung des Trinitroderivats und Bestimmung des Schmelzpnnkts sich keine Spur von Mesitylen mehr nachweisen lässt.

Rostock, den 12. Februar 1876.

---

67. E. v. Gerichten: Ueber das Terpen des Petersilienöls.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutische Institute der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 16. Februar.)

Dieses Terpen wurden von Hübschmann[1]) znerst dargestellt und analysirt. Er erhielt es aus dem Petersilienöle dnrch fractionirte Destillation oder durch Destillation desselben mit Wasser, wobei eine Theilung desselben in festes Oel, welches zurückbleibt, und flüssiges, das mit den Wasserdämpfen übergerissen wird, stattfindet, Das Petersilienöl, welches Hühschmann zur Verfügung stand, siedete erst bei

[1]) C. Löwig und Weidmann, Pogg. Ann. 46, S. 58.

210° C. Die Temperatnr stieg dann aber rasch „bis zu einem Punkte, bei welchem der Rückstand in der Retorte zu einer festen Masse erstarrte“. Das zuerst Uebergegangene enthielt ein bei 160—170° C. siedendes Terpen mit scharfem Petersiliengeruch, dessen Formel durch genau stimmende Analysen ermittelt wurden.

Das von mir verarbeitete Petersilienöl verdanke ich Hrn. Trommsdorff in Erfurt, welcher die Güte hatte, mir es selber darstellen zu lassen, da keine einzige Fabrik ätherischer Oele, an welche er sich diesbezüglich gewandt hatte, Garantie für die Reinheit des zu liefernden Produktes übernahm. Hr. Trommsdorff erhielt aus 15 Kilo Petersiliensaamen zunächst 90 Grm. und bei späterem Ausschütteln des Destillats mit Benzol noch weitere 16 Grm. ätherisches Oel. Dasselbe beginnt bei ca. 160° C. zu sieden und bei 210° war fast alles Terpen übergegangen; das Thermometer stieg sehr rasch bis 270 bis 290°, zwischen welchen Temperaturen eine gelblichgrüne, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, überging, die bei längerem Stehen nicht erstarrte, keine Krystallisation in der Kälte wahrnehmen liess und sich allmählig etwas braun färbte. Der bei 300° und höher siedende Rückstand hatte sich ebenfalls braun gefärbt und erstarrte nicht. Letzteres sind wahrscheinlich nur Destillations- und Zersetzungsprodukte des sogenannten Petersiliencamphers, des Stearoptens des Petersilienöls, mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin. Das erste Destillat wurde durch wiederholte Rectification gereinigt und so ein bei 160—164° C. (Quecksilbersäule ganz in Dampf) siedendes, farbloses Terpen mit intensivem Petersiliengeruch erhalten. Die Dampfdichte desselben wurde in Terpentinöldampf genommen und gab die Zahl 67.62 statt der verlangten 68.00. Sein spec. Gewicht bei 12° C. ist 0.865. Das Rotationsvermögen des links drehenden Terpens für gelbes Licht wurde mit Hülfe eines ausgezeichneten Wild'schen Instrumentes aus dem hiesigen physikalischen Institute bestimmt und für eine 100 Mm. dicke Schicht $(\varrho) = -30.8°$ gefunden. Wiedemann fand für das Drehungsvermögen von nicht rectificirtem, linksdrehendem Terpentinöl für gelbes Licht den Werth 29.3. Nicht rectificirtes Petersilienterpen (spec. Gew. 0.87, Sdp. 160—170°) drehte die Polarisationsebene 29.6° nach links.

Bei Einwirkung von conc. Salzsäure verändert sich bei längerem Stehen die Farbe des Terpens, es wird braun, verliert seinen intensiven Petersiliengeruch, ohne dass sich Krystalle eines Chlorhydrats bilden. Ebensowenig konnte ein Terpin erhalten werden. Das mit Chlorwasserstoff gesättigte Terpen scheidet auch nach tagelangem Stehen in der Winterkälte kein festes Chlorhydrat ab. Beim Ausgiessen auf eine breitere Fläche und Verdünnen mit Alkohol wurde eine geringe Menge eines solchen erhalten mit starkem Camphergeruch und dem Schmp. 115—116°.

Mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Jod behandelt nach der Kékulé'schen Vorschrift [1]), wurde unter starker Jodwasserstoffentwicklung ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Siedepunkt zwar wegen zu geringer Menge nicht bestimmt werden konnte, dessen Oxydationsprodukte aber, p. Toluylsäure (Schmp. 173—176°) und Terephtalsäure, unzweifelhaft auf p Cymol hinweisen. Bei Anwendung grösserer Jodmengen verharzt das Terpen ausserordentlich leicht.

Anschliessend an diese Ardeit werde ich in der nächsten Zeit im Stande sein, über andere Produkte, aus dem Petersiliensaamen gewonnen, zunächst über das Apiin, dessen Untersuchung fast beendigt ist, dann über das Apiol, den Petersiliencampher und das feste Fett des Saamens Mittheilung zu machen.

Erlangen, im Februar 1876.

---

68. Br. Radziszewski: Ueber Phenylbutyle und das normale Phenylbutylen.

(Eingegangen am 17. Februar 1876.)

Früher habe ich gezeigt (diese Berichte Bd. VII, S. 140), dass durch Einwirkung von Brom auf siedende aromatische Kohlenwasserstoffe, die in ihren Seitenketten mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten. Substitutionsprodukte, die bei der trocknen Destillation Bromwasserstoffsäure verlieren und in die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_6H_5 - C_nH_{2n-1}$ übergehen, erhalten werden. Ich habe auf diese Weise aus Phenylallyl das Styrol, $C_6H_5 . C_2H_3$ und aus normalem Phenylpropyl das Phenylallyl $C_6H_5C_3H_5$ erhalten. Das letzte hat sich als identisch mit dem von Fittig aus Zimmtalkohol durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi erhaltenen Allylbenzol erwiesen. — Beim weiteren Verfolgen dieser Reaction habe ich verschiedene Phenylbutyle untersucht, die der Theorie nach ziemlich zahlreich sein müssen. Es wurde aber bis jetzt nur eins von Riess erhalten und beschrieben, das ich als α-Phenylisobutyl, $C_6H_5 - CH_2 - CH(CH_3)_2$ unterscheiden will. Das nach der Fittig'schen Methode erhaltene α-Phenylisobutyl, durch Einwirkung vom metallischen Natrium auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Bromisobutyl und Brombenzol, soll nach Riess den Siedepunkt 159—160° besitzen; nach meinen Beobachtungen aber siedet genannter Kohlenwasserstoff bei 167.5 und besitzt bei 15° C. das spec. Gewicht 0.89.

[1]) Kékulé, diese Ber. VI, S. 438, cfr. auch Oppenheim, diese Ber. VI, S. 915, Oppenheim und S. Pfaff, diese Ber. VII, S. 625.

Das mit vorigem isomere β-Phenylisobutyl $C_6H_5CH\langle{}^{C_2H_5}_{CH_3}$ habe ich durch Einwirkung des Zinkäthyls auf eine ätherische Lösung des Phenylbromäthyls, C_6H_5---CHBr---CH_3, erhalten. Die Reaction geht hier anfangs ziemlich ruhig, nach einiger Zeit aber wird sie sehr heftig und kann sogar ungeachtet der sorgfältigsten Abkühlung bei grösseren Quantitäten das Zertrümmern der Kolben verursachen.

β-Phenylisobutyl ist eine farblose Flüssigkeit, von einem eigentlichen charakteristischen Geruch, der ganz anders als der des α-Phenylisobutyls ist; es siedet bei 170—172° C. und besitzt bei 16° C. das spec. Gew. 0.8726. Seine Dampfdichte wurde im Hofmann-schen Apparate, im Anilindampfe zu 4.80 gefunden (berechnet 4.64). Zugleich mit diesem Kohlenwasserstoffe entstehen noch einige andere die über 300° sieden und zu der Reihe der von Zincke und Baeyer entdeckten weiter kondensirten Kohlenwasserstoffe zu gehören scheinen.

Das normale Phenylbutyl habe ich erhalten durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Mischung von Chlor- oder Brombenzyl und des normalen Propylbromür. Ich habe mich überzeugen können, das man die beste Ausbeute (fast quantitative) erhält, wenn man zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes das reine Gemisch der beiden Bromüre ohne Aether anwendet. Man braucht es nur einige Stunden mit Natrium auf einem Sandbad zu digeriren, dann abzudestilliren und schliesslich über Natrium zu rectificiren.

Das normale Phenylbutyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmen Geruch, siedet constant bei 180° C. und besitzt bei 16° C. das spec. Gewicht 0.8622.

Durch Einwirkung des Broms auf das siedende normale Phenylbutyl erhält man ein Substitutionsprodukt, dass bei der Destillation Bromwasserstoffsäure verliert. Es scheint aber, dass dabei zu gleicher Zeit zwei verschiedene Körper entstehen, von denen der eine sich leicht polymerisirt, während der zweite, ohne sich zu ändern, sich erwärmen und destilliren lässt. Letzterer siedet bei 186° und ist das normale Phenylbutylen. Seine Dampfdichte wurde im Hofmann-schen Apparate im Anilindampfe zu 4.54 (berechnet 4.57) gefunden. Mit Brom verbindet sich dieser Kohlenwasserstoff und liefert einen Körper, der aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Nadeln besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2$ und schmelzen bei 70—71.

Wie man aus den Eigenschaften des Phenylbutylens sieht, ist es nur isomer mit dem von Aronheim aus Chlorbenzyl und Jodallyl erhaltenen, welches mit Brom nur einen flüssigen Körper giebt, der über Kalk destillirt Naphtalin liefert. Es schien mir daher interessant zu untersuchen, ob mein festes Dibromid unter ähnlichen Bedingungen

auch Naphtalin liefern wird. Zu dem Ende habe ich in einer Glasröhre einige Gramme des festen Phenylbutylenbromids mit Kalk gemischt und über einer Schicht reinen Kalkes der Destillation unterworfen. Das erhaltene Prodnkt war anfangs flüssig, jedoch nach dem Abblasen der flüchtigeren Verunreinignngen krystallisirte es in feinen Blättchen, die den charakteristischen Gernch des Naphtalins besassen. Sie wnrden zwischen Filtrirpapier abgepresst, der Snblimation unterworfen und auf diese Weise habe ich einen Körper erhalten, der seinem Geruch, Krystallform und seinem Schmelzpunkt nach vollkommen mit dem Naphtalin übereinstimmte. Die Reaction erfolgte also auch hier, grösstentheils nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - C_4H_7Br_2 + CaO = CaBr_2 + H_2O + H_2 + C_{10}H_8$$

Endlich kann ich noch erwähnen, dass bei der Einwirkung des Broms sich das siedende Cymol (aus Kampher) ähnlich wie die anderen Kohlenwasserstoffe verhält; die dabei entstehenden Produkte habe ich jedoch nicht näher nntersucht.

Lemberg, 10. Febrnar 1876.

---

69. O. Wallach und P. West: Zur Kenntniss des Aethyl- und des Methyl-Oxamethan.

(Eingegangen am 17. Februar.)

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

In einer früheren Abhandlnng[1]) ist bereits angezeigt worden, dass durch Einwirkung von trockenem Aethylamin auf Aethyloxalat hauptsächlich Monoäthyloxamethan $\begin{array}{l} CONHC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ entsteht und es wurden damals auch schon die Folgerungen hergeleitet, welche sich aus dieser Thatsache für die Reindarstellung der Aethylbasen ergeben.

Seitdem haben wir den Monoäthyloxaminsäureäther, welcher sich in reichlicher Menge gewinnen lässt, auch nach anderen Richtungen hin untersucht.

Durch Einwirkung von Aminen auf denselben erhält man leicht gemischte substituirte Oxamide. Das durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Monoäthyloxamid haben wir schon beschrieben[2]); ferner gab uns Anilin und Aethyloxamethan:

---

[1]) Diese Ber. VIII, 760.
[2]) Ebend. 762.

Aethylphenyloxamid

nach der Gleichnng:

$$\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = C_2H_5OH + \begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ \vdots \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Diese Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, kann aber aus Alkohol in weissen, seideweichen, glänzenden Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 169° liegt.

Derselbe Körper ist, znm Zweck weiterer Untersnchung, früher schon von dem Einen von uns anf anderem Wege gewonnen worden und zwar durch Wechselwirknng von Aethylamin auf den von Klinger[1]) dargestellten Monophenyloxaminsäureäther:

$$\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5NH_2 = C_2H_5OH + \begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ \vdots \\ CONHC_2H_5 \end{matrix}$$

Methyläthyloxamid.

Methylamin wirkt auf Aethyloxamethan in ganz analoger Weise leicht ein.

$$\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3NH_2 = C_2H_5OH + \begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ \vdots \\ CONHCH_3 \end{matrix}$$

Das Methyläthyloxamid ist dem Monoäthyloxamid nnd dem Diäthyloxamid sehr ähnlich. Es snblimirt leicht, löst sich in heissem Wasser, lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol reinigen und schmilzt bei 155—157°.

Von besonderem Interesse war für uns das Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Verbindnng. Mit letzterem Reagens hatten sich ans dem Diäthyl[2]) und dem Dimethyloxamid[3]) Basen von der Formel $C_6H_9ClN_2$ und $C_4H_5ClN_2$ darstellen lassen. Einer entsprechenden Reaction musste das Methyläthyloxamid fähig sein. Thatsächlich verlief auch die Einwirkung des Phosphorpentachlorid ganz in der erwarteten Weise. Es entstand das salzsaure Salz des

Chloroxalmethäthylin $C_5H_7ClN_2$

gemäss folgenden Vorgangs:

1) $$\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ \vdots \\ CONHCH_3 \end{matrix} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + \begin{matrix} CCl_2.NHC_2H_5 \\ \vdots \\ CCl_2.NHCH_3 \end{matrix}$$

2) $$C_5H_{10}Cl_4N_2 - 3HCl = C_5H_7ClN_2$$

Die freie Base, mit Alkali abgeschieden, einige Zeit mit festem Kali digerirt und dann über Aetzbaryt rectificirt, siedete grösstentheils

[1]) Diese Ber. VIII, 310.

[2]) Diese Ber. VII, 327.

[3]) Diese Ber. VII, 1783.

zwischen 212—213°. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit, welche in ihren physikalischen Eigenschaften mehr Aehnlichkeit mit dem Chloroxalmethylin als mit dem Chloroxaläthylin hat. Sie ist mischbar mit Wasser und scheidet sich aus erwärmten, wässrigen Lösungen nicht ohne weiteres aus. Bei niederer Temperatur wird sie fest.

Das salzsaure Salz $C_5H_7ClN_2, HCl$ krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure und ist wasserfrei äusserst hygroscopisch.

Das Platinsalz $[C_5H_7ClN_2 . HCl]_2 . PtCl_4$ lässt sich gut aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren und bildet grosse, derbe Tafeln.

Die Jodmethyl-Verbindung $C_5H_7ClN_2, JCH_3$ ist sehr beständig, löst sich leicht in Wasser und wird durch Krystallisation aus Alkohol am besten gereinigt.

Die Reactionen der Base in wässriger Lösung gegen Metallsalze und Fällungsmittel zeigen mit denen der schon bekannten Homologen vollständige Aehnlichkeit. Näher untersucht wurde das Silbersalz $C_5H_7ClN_2, NO_3Ag$. Es krystallisirt in schönen, durchsichtigen Prismen.

Mit der Darstellung des Chloroxalmethäthylin ist der Beweis vervollständigt, dass aus substituirten Amiden der Oxalsäurereihe von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} CONHR \\ \vdots \\ CONHR' \end{matrix}$ (wo unter R und R' zunächst beliebige Amin-Reste der Fettsäurereihe verstanden werden sollen) sich eine homologe Basenreihe herleiten lässt, deren einzelne Glieder sich um die Differenzen CH_2 von einander unterscheiden und welchen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-3}ClN_2$ zukommt.

Als erste Repräsentanten dieser Reihe sind nun bekannt:

Chloroxalmethylin	$= C_4H_5ClN_2$	Siedep. 204—201°
Chloroxalmethäthylin	$= C_5H_7ClN_2$	„ 212—213°
Chloroxaläthylin	$= C_6H_9ClN_2$	„ 217°.

Aethyloxamethanchlorid.

Klinger[1]) hat im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyloxamethan $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ und auf Tolyloxamethan $\begin{matrix} CONHC_6H_4CH_3 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ sich gut charakterisirte, wenn auch sehr unbeständige Amid- und Imidchloride bilden, dass diese Chloride sich aber beim trocknen Erhitzen vollständig zersetzen, ohne dass dabei basische Verbindungen auftreten. Es war zu untersuchen, ob das Methyloxamethan sich ähnlich verhalten, oder andere Umsetzungsverhältnisse zeigen würde.

[1]) Diese Ber. VIII, 310.

Mit trocknem Petroleumäther gemengter Monoäthyloxaminsäureäther wirkt glatt auf ein Mol. Phosphorpentachlorid ein. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich, je nach der Verdünnung derselben, sehr grosse durchsichtige Prismen oder nadelförmige Krystalle absetzen, wenn man in einer Kältemischung abkühlt. Die Analyse dieser Krystalle, welche ganz das Verhalten der früher beschriebenen Amidchloride zeigen, führte genau auf die Formel des Methyloxamethandichlorid, welches demnach in folgender Weise entstanden ist:

$$\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = POCl_3 + \begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Bei vorsichtigem längeren Erhitzen des trocknen Dichlorids auf 100° tritt Zersetzung ein. Es entweicht in regelmässigem Strom Salzsäure, Chloräthyl und etwas Kohlensäure, während eine schmierige, halbfeste Masse zurückbleibt. Aus dieser kann in sehr geringer Quantität ein sublimirbarer, über 200° schmelzender Körper gewonnen werden, doch reichte die so erhaltene Menge zu einer Analyse nicht hin. Eine Verbindung mit basischen Eigenschaften scheint aber auch in diesem Falle so wenig wie bei den entsprechenden Oxamethanchloriden der Benzolreihe zu entstehen.

Methyloxamethan.

Es war nicht ohne Interesse, die Darstellung dieses Körpers auf demselben Wege zu versuchen, auf welchem auch die Darstellung des Aethyloxamethans gelungen war. Thatsächlich vollzieht sich die Umsetzung in analoger Weise, wenn man gasförmiges Methylamin in Oxaläther einleitet.

Das Methyloxamethan

$$\begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

wird unter 0° fest, schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil wieder zu einem im Wasser löslichen Oel. Durch Doppelzersetzung mit Ammoniak und Aminen wurden aus dem Monomethyloxaminsäureäther folgende Verbindungen gewonnen:

Monomethyloxamid

$$\begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$$

Mikroskopische Nädelchen, dem Oxamid schon sehr ähnlich, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt ungefähr[1]) 227—229°.

[1]) Wegen ihrer lockeren Beschaffenheit und leichten Sublimirbarkeit ist es sehr schwer, den Schmelzpunkt der meisten hier beschriebenen Verbindungen genau festzustellen.

Phenylmethyloxamid

$$\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ \vdots \\ CONHC_6H_5. \end{array}$$

Dünne, weisse Nädelchen, leicht sublimirbar. Schmelzpunkt 171—173°.

Methyläthyloxamid

$$\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ \vdots \\ CONHC_2H_5. \end{array}$$

Identisch mit der aus Aethyloxamethan gewonnenen und oben beschriebenen Verbindung.

Dimethyloxamid

$$\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ \vdots \\ CONHCH_3. \end{array}$$

Krystallisirt am schönsten aus warmem Wasser. Schmelzpunkt 209—210°. Identisch mit dem aus Oxaläther und wässerigem Methylamin entstehenden Produkt.

Monomethyloxaminsäure

$$\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ \vdots \\ COOH. \end{array}$$

Beim Schütteln mit ätzenden Alkalien wird der Methyloxaminsäureäther zersetzt und es bilden sich Salze der schon früher von Wurtz[1]) aus oxalsaurem Methylamin gewonnenen Methyloxaminsäure. Das Kalksalz

$$\left[\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ \vdots \\ COO \end{array}\right]_2 Ca$$

krystallisirt aus heissem Wasser in asbestartigen, wasserfreien Nadeln, beim langsamen Verdunsten aus kaltem Wasser wird jedoch ein wasserhaltiges Salz in sehr schönen Prismen erhalten. Die freie Säure, aus dem Kalksalz dargestellt, bildet dünne, weiche, sehr sublimirbare Nadeln.

[1]) Centralbl. 1851, 173.

70. F. Flavitzky: Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Hugo Schiff: „Zur Statistik chemischer Verbindungen". [1]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Im Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft 1871, S. 160, theilte ich in meinem Aufsatze: „Methode der Berechnung der Zahl der Isomeren gesättigter einwerthiger Alkohole" folgende Tabelle mit:

Empirische Formel der Alkohole	Zahl der Isomere			
	sämmtlicher Alkohole	primärer Alkohole	secundärer Alkohole	tertiärer Alkohole
C_2H_6O	1	1	—	—
C_3H_8O	2	1	1	—
$C_4H_{10}O$	4	2	1	1
$C_5H_{12}O$	8	4	3	1
$C_6H_{14}O$	17	8	6	3
$C_7H_{16}O$	39	17	15	7
$C_8H_{18}O$	89	39	33	17
$C_9H_{20}O$	211	89	82	40
$C_{10}H_{22}O$	507	211	194	102
$C_{11}H_{24}O$	1238	507	482	249
$C_{12}H_{26}O$	3057	1238	1188	631

Die Berechnung der angeführten Zahlen geschah mit Hülfe einer Formel, die es gestattet, die Zahl der Isomere primärer, secundärer und tertiärer Alkohole, falls die Zahlen sämmtlicher in der Tabelle vorangehenden und nach der Constitutionstheorie möglichen Alkohole bekannt sind, zu bestimmen. Es versteht sich von selbst, dass mit Hülfe dieser Methode auch die Zahlen der Aldehyde und Ketone gesättigter einwerthiger Alkohole bestimmt werden können.

Die genaue Bestimmung der Zahl möglicher Isomere können wir kaum „als eine wissenschaftliche Spielerei" betrachten, denn die grosse Zahl derselben macht es kaum möglich, alle Isomere zum Gegenstand der Untersuchung zu machen und man wird sich nur auf solche Fälle, die Stoff zu allgemeinen Folgerungen zu geben versprechen, beschränken.

Kasan, 9. Februar 1876.

[1]) Diese Berichte VIII, 1542.

71. Julius Thomsen: Ueber die Lösungswärme der Niederschläge und anderer schwerlöslicher Körper.

(Eingegangen am 18. Februar.)

In einer Abhandlung (Compt. rend. vol. 81, 1157) hat Hr. Berthelot unter dem oben angegebenen Titel wesentlich vier Methoden besprochen, die zur Bestimmnng schwerlöslicher Körper benutzt werden können. Eben dieselben 4 Methoden habe ich in meinen publicirten Arbeiten benutzt.

1. Die directe Methode. Diese Methode habe ich znr Bestimmung der Lösungswärme des Chlorbleis, des Brombleis nnd des Thalliumchlorürs benutzt; ich fand:

$$(Pb\,Cl^2, Ag) = -\ 6800^c \text{ [1]}$$
$$(Pb\,Br^2, Ag) = -10040 \text{ [2]}$$
$$(Tl\,Cl, Ag) = -10100 \text{ [3]}.$$

Die beiden ersten Resnltate sind Mittelwerthe aus je 5 Versnchen, die letzte Zahl ist Mittelwerth aus 10 Versnchen. Hr. Berthelot hatte vorher für das Chlorblei den Werth -4000^c gefunden[4]) und giebt jetzt den Werth -6000^c, welcher besser mit meiner Messung stimmt.

2. Chemische Reaction anf den festen Körper nnd anf seine Lösung. Diese Methode wurde von mir zur Bestimmung der Lösungswärme der arsenigen Säure und des Arsensäureanhydrids benutzt, indem ich diese Körper einerseits in stark verdünnter Natronlange löste, andererseits die wässrigen Lösungen dieser Säuren mit Natronhydratlösung nentralisirte; die Differenz der beiden Resultate giebt die Lösungswärme; ich fand:

$$\left.\begin{array}{l}(As^2\,O^3, Ag) = -7550^c \\ (As^2\,O^5, Ag) = -6000.\end{array}\right\} \text{[5]}$$

Diese Methode wurde schon von Favre benutzt[6]).

3. Partielle Fällung. Diese Methode wurde von mir zur Bestimmnng der Lösnngswärme des Silbersnlfats benutzt; es wnrde Silbernitratlösnng mit Ammonsulfat niedergeschlagen nnd die Quantität des präcipitirten Silbersulfats bestimmt. Wenn die 4 hier reagirenden Nentralisationswärmen bekannt sind, resultirt aus der Wärmetönung die Lösungswärme des Silbersulfats; ich fand:

$$(Ag^2\,SO^4, Ag) = -4480^c \text{ [7]}.$$

[1]) Journal für prakt. Chemie 12, S. 89.
[2]) Ibidem.
[3]) Ibidem S. 104.
[4]) Compt. rend. 77, p. 26.
[5]) Journal für prakt. Chemie 11, S. 179.
[6]) Journ. ph. ch. 24.
[7]) Journ. für prakt. Chemie 12, S. 292.

Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn die gegenseitigen Zersetzungen der Flüssigkeiten sich nicht mit dem Verdünnungsgrad ändern, oder wenn die Resultante der 4 Neutralisationswärmen nur sehr gering ist; im vorliegende Falle ist sie $+100^{\circ}$.

4. Doppelte Zersetzung bei ungleicher Concentration. Auch diese Methode habe ich benutzt, indem ich Lösungen von Bleinitrat und Chlorkalium bei verschiedener Concentration auf einander reagiren liess [1]). Es scheinen eben diese Versuche die Abhandlung des geehrten französischen Chemikers hervorgerufen zu haben. Ich benutzte die Methode, um die Zersetzungswärme der genannten Lösungen zu berechnen, nachdem ich die Lösungswärme des Chlorbleis durch directe Versuche gemessen hatte. Herr Berthelot meint aber, die Methode benutzen zu können, um die Lösungswärme selbst zu bestimmen. Dass die Methode für diesen Zweck höchst unpraktisch ist, werde ich gleich zeigen.

Die Methode ist unpraktisch, weil sie zur Bestimmung der Lösungswärme 5 Versuchsreihen verlangt, während man in fast allen Fällen, in welchen die Methode überhaupt anwendbar ist, die Lösungswärme direkt durch eine Versuchreihe messen kann.

Die Methode ist ferner unpraktisch, weil von den genannten 5 Versuchsreihen die 4 Reihen Processe enthalten', bei welchen die Beobachtungsfehler leicht den Werth des Processes überschreiten kann, und es deshalb nothwendig wird, jeden dieser 4 Werthe durch eine grössere Reihe von Versuchen zu bestimmen, wodurch die Anzahl der zur Bestimmung der Lösungswärme nöthigen Versuche sehr bedeutend wird, ohne dass eine grössere Genauigkeit als bei der einfachen, directen Bestimmung erreicht wird. Ein Beispiel wird dieses deutlich darstellen; es seien die beiden Lösungen $Pb\,N_2\,O_6 + 200\,H_2\,O$ und $K_2\,Cl_2 + 200\,H_2\,O$; es wird alsdann in den Formeln des Hrn. Berthelot $n = 200$, $m = 775$. Wenn nun die Beobachtungsfehler $0{,}005^{0}$ betragen, und zwar vor und nach der Reaction in entgegengesetzte Richtung fallen, was sehr leicht eintreten kann, dann resultiren folgende Beobachtungsfehler:

$$Q + q + \frac{a}{b} y = q_1 + q_2 + Q_1$$

Beobachtungsfehler $\pm 72^{\circ} \pm 315^{\circ} \ldots . \pm 157^{\circ} \pm 314^{\circ}$.

Für die directe Bestimmung von $\frac{a}{b} y$ beträgt der Beobachtungsfehler unter gleichen Umständen $\pm 243^{\circ}$, und es ist demnach evident, dass eine weit grössere Genauigkeit erreicht wird, wenn man die Lösungswärme als Mittelzahl aus 10 directen Versuchen bestimmt, als sie aus Versuchsreihen mit je 2 Versuchen berechnen.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 12, S. 81.

Aus diesem Grunde habe ich zur Bestimmung der Lösungswärme des Chlor- und Brombleis und des Thalliumchlorürs die directe Methode benutzt. Meine Versuche über die Zersetzung der Lösungen von Bleinitrat mit Chlorkalium bei verschiedener Concentration hatten aber einen anderen Zweck, nämlich zu zeigen, wie gering der Unterschied der Resultate wird, wenn nur die Lösungen einen zweckmässigen Verdünnungsgrad besitzen. In der ersten Versuchsreihe hatten meine Lösungen 400 Mol. Wasser, in der zweiten 200 Moleküle. Das directe Resultat war für die erste Reihe 1440°, für die zweite 2936°; wird nun hierzu die Präcipitationswärme des nicht präcipitirten Chlorbleis, die aus den directen Messungen resultirt, hinzuaddirt, dann wird:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{für } 400\ H_2O & 1440 + 2.96.16 = 4512^{\circ} \\ 200\ H_2O & 2936 + 2.96.\ 8 = 4472.\end{array}\right\}$$ [1]

Die Differenz beträgt nur 40° oder in Berthelot'schen Einheiten 0,04; es hat demnach der Unterschied in der benutzten Concencentration keine Bedeutung. Wäre die Lösungswärme des Chlorbleis unbekannt, so könnte man die Präcipitationswärme mit hinlänglicher Genauigkeit in der Art finden, dass man die beiden Gleichungen folgendermassen combinirt:

$$x = 2936^{\circ} + ay = 1440 + 2\,ay,$$

woraus denn der Werth 4432° für x resultirt, während oben 4472 bis 4512° gefunden wurde.

Diese letzte Gleichung scheint dem geehrten französischen Chemiker nicht zulässlich; anstatt:

$$x = Q + ay = Q_{,} + 2\,ay$$

meint Hr. Berthelot, es sollte sein:

$$x = Q + ay = Q + 2\,ay + q + q_{,},$$

wo q und $q_,$ die Wärmetönung bei der Verdünnung der Lösungen von 200 auf 400 Mol. Wasser ausdrückt.

Hier irrt sich aber Hr. Berthelot, denn die vollständige Gleichung müsste folgende sein:

$$x = Q + ay + q_{o} = Q_{,} + 2ay + q + q_{,},$$

und in demselben Augenblicke, wo der geehrte Verfasser mir den Vorwurf macht, ich habe die Glieder q und $q_,$ nicht beachtet, vergisst er selbst das dritte Glied q_o in die Formel aufzunehmen; es ist nämlich:

$$q_{o} = (K^2 N^2 O^6 . 400 H^2 O,\ 400 H^2 O).$$

Es ist demnach nicht $q + q_,$, sondern $q + q_, - q_o$, welches die Differenz zwischen der benutzten und der vollständigen Formel ausmacht. Ich habe mit voller Ueberlegung diese Werthe aus der Berechnungsformel hinweggelassen; denn erstens sind die Grössen an

[1]) Journ. für prakt. Chemie 12, S. 91.

und für sich sehr klein, zweitens compensiren sie sich theilweise gegenseitig, drittens ist eine genaue Messung derselben mit vieler Schwierigkeit verbunden, und viertens ist es höchst problematisch, ob irgend eine grössere Genauigkeit dadurch erreicht würde; die Versuche zeigen selbst, wie gering die Aenderung ist.

Uebrigens irrt sich Hr. Berthelot, wenn er l. c. S. 1161 sagt, ich habe den letztgenannten Werth benutzt, um daraus die Reactionswärmen für Bleioxyd und Chlorwasserstoffsäure zu berechnen; denn dazu dienen die erstgenannten, auf die directe Bestimmung der Lösungswärme des Chlorbleis fussenden Berechnungen der Versuche. Wollte man dagegen die Lösungswärme des Chlorbleis aus diesen Versuchen berechnen, ohne auf die kleinen Correctionen zu achten, dann wird, indem nach dem Versuch $a = 0.2262$,

$$ay = 1496^{\circ} \text{ d. h. } y = 6614^{\circ},$$

welche Zahl mit dem von mir durch die directen Versuche bestimmten Werth 6796 recht gut übereinstimmt, während Hr. Berthelot aus seinen Versuchen den Werth 5940° (abgerundet 6000°) ableitet, Die kleinen Correctionen, welche Hr. Berthelot benutzt, haben für ihn selbst nur so geringen Werth, dass er durch willkürliche Abänderung des Resultats mit 60° die ganze Wirkung der Correctionen illusorisch macht.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Februar 1876.

---

72. O. Doebner: Ueber die Oxydation des Ditolyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXIX.)

(Eingegangen am 18. Februar 1876.)

Vor Kurzem[1]) habe ich auf Grund der Ueberführung des Diphenols $C_{12}H_8(OH)_2$ in Dichlorbenzoësäure die Vermuthung ausgesprochen, dass allen von der Disulfosäure des Diphenyls sich ableitenden Derivaten die Constitution $\begin{matrix} C_6H_3(x)_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ zukomme. Zur Prüfung dieser Annahme bezüglich der Dicarbonsäure $C_{12}H_8(COOH)_2$, und um einen weiteren Einblick in die Natur dieser Säuren, deren bis jetzt zwei isomere bekannt sind, zu gewinnen, versuchte ich durch Oxydation des Ditolyls $\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$ zu einer Säure von gleicher Zusammensetzung zu gelangen, nachdem Hr. Zincke nach gütiger Mittheilung die Fortsetzung seiner Untersuchung über die Ditolyle[2]) aufgegeben hat.

[1]) Diese Ber. IX, 129.

[2]) Diese Ber. IV, 396.

Der Versuch ergab, dass die aus festem bei 121° schmelzenden Ditolyl durch Oxydation gebildete Dicarbonsäure mit der aus Diphenyl entstehenden in jedem Punkt identisch ist, von der isomeren Diphensäure aus Phenanthren dagegen selbstverständlich verschieden.

Bei Darstellung des Ditolyls, welches ich in Gemeinschaft mit Hrn. de Clercq aus gut krystallisirtem in Benzol gelöstem Parabromtoluol nach der Fittig'schen Methode mittelst Natrium bereitete, erhielt ich nach wiederholtem Ausziehen mit Benzol etwa fünf Procent der angewandten Menge Bromtoluols reines in grossen von Zincke beschriebenen Prismen krystallisirendes Ditolyl, dessen Schmelzpunkt genau bei 121° liegt. Daneben entstand die flüssige Modification in weit geringerer Menge.

Das reine krystallisirte Ditolyl wurde in Eisessig gelöst mit Chromsäure oxydirt, die allmälig bis zur Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung zugesetzt wurde. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine Säure aus, die sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit der Diphenyldicarbonsäure[1]) aus Diphenyl erwies. Sie ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, schmilzt nicht und sublimirt nicht, liefert sehr schwer lösliche Salze, die durch Fällung aus der Lösung der Alkalisalze als amorphe Niederschläge erhalten werden und nicht krystallisiren. Die Säure wurde durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl in den Aethyläther übergeführt, das genau den Schmelzpunkt 112° zeigte und dessen Analyse die der Formel

$$C_{12}H_8(COOC_2H_5)_2$$

entsprechenden Zahlen ergab.

0.2186 Grm. geben 0.5784 Grm. CO_2 und 0.1260 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$		Gefunden.	
C	72.48 pCt.	C	72.17 pCt.
H	6.04 pCt.	H	6.40 pCt.

Zur weiteren Bestätigung der Identität mit der Säure aus Diphenyl wurde sie mit überschüssigem Kalk erhitzt; sie lieferte wie jene Diphenyl.

Neben der Diphenyldicarbonsäure tritt bei nicht zu Ende geführter Oxydation des Ditolyls eine in Alkohol lösliche Säure auf, die durch weitere Oxydation in erstere übergeht, jedenfalls also die zunächst gebildete Toluylbenzoësäure, $\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_4COOH \end{matrix}$ ist, mit deren näherer Untersuchung, sowie überhaupt mit einem eingehenderen Studium der Ditolyle ich beschäftigt bin.

Da diese Bildungsweise der Diphenyldicarbonsäure aus Ditolyl zur Constitution $\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ \vdots \\ C_6H_4COOH \end{matrix}$ führt, so geht aus diesem Resultat

[1]) Ann. Chem. 172, 117.

hervor, dass der durch die Disulfosäure vermittelte Zusammenhang zwischen der zweibasischen Säure und dem zweiatomigen Phenol des Diphenyls kein Product glatt verlaufender Reactionen ist, und nach den bisherigen Erfahrungen ist es höchst wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung des Schmelzens mit Kali eine Umlagerung im Molekül stattfindet. Es beweist dies dann von neuem, dass letztere Reaction zur Beurtheilung des Zusammenhangs aromatischer Verbindungen völlig unmassgeblich ist.

---

73. E. Erlenmeyer: Ueber Vanillinbildung aus Eugenol.

(Eingegangen am 19. Februar 1876.)

Ohne mich heute auf die Besprechung der — mir wenigstens — in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlichen Abhandlungen resp. vorläufigen Notizen von Tiemann und Haarmann und von Tiemann[1]) einzulassen, will ich nur mittheilen, dass man durch geeignete Behandlung von Eugenolkalium mit übermangansaurem Kali, ja wie es scheint sogar mit Kalihydrat allein Vanillin erhalten kann. In beiden Fällen bildet sich in grösserer oder geringerer Menge auch ein krystallisirtes Polymeres des Eugenols, das einige Grade über 100 schmilzt. Ich habe Grund zu vermuthen, dass dieses Polymere bei den angegebenen Reactionen dem Vanillin vorausgeht. Indem ich mir ausführlichere Mittheilung in Liebig's Annalen vorbehalte, darf ich wohl den Wunsch aussprechen, dass es mir überlassen werden möchte, das Studium des Eugenols und der von mir angedeuteten Beziehungen desselben zu anderen Körpern auch experimentell zu Ende zu führen.

---

74. Derselbe: Ueber die wahrscheinliche Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen.

Bei der Oxydation von Salicylsäure und von Metaoxybenzoësäure mit Chromsäuregemisch habe ich die Bildung von Essigsäure beobachtet. Ich kann mir dasselbe vor der Hand nicht anders erklären, als indem ich annehme, dass ein Theil der Gruppen $\begin{array}{l} -CH \\ \;\; \| \\ -CH \end{array}$ in dem Benzolkern durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen:

$$\begin{array}{l} -CH \\ \;\; \| \\ -CH \end{array} + \begin{array}{c} H_2 \\ \\ O \end{array} = \begin{array}{r} CH_3 \\ | \\ O=CH \end{array}$$

zunächst in Aldehyd verwandelt wurde, der dann durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure überging.

---

[1]) Diese Berichte VII, 608; VIII, 509, 1123, 1127 u. IX, 52.

Ausser den angeführten Hydroxysäuren liefern noch andere Benzolabkömmlinge z. B. Metasulfozimmtsäure und Metasulfophenylpropionsäure[1]) bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Aldehyd und Essigsäure. Auch hier scheint sich dasselbe aus Bruchstücken der Haupt- nicht der Seitenkette zu bilden. Ich bin damit beschäftigt zu versuchen, ob sich nicht ohne Gegenwart von Oxydationsmittel in der Weise, wie es obige Gleichung ausdrückt, die Wasserbestandtheile einführen lassen.

---

75. W. v. Miller: Ueber die Gemengtheile des flüssigen Styrax und einige Abkömmlinge derselben.

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Notiz von J. H. van 't Hoff[2]) über Styrol aus flüssigem Storax veranlasst mich, der Gesellschaft folgende kurze Mittheilung zu machen.

Ich habe schon vor zwei Jahren auf Veranlassung des Hrn. Erlenmeyer eine Untersuchung des flüssigen Storax begonnen, welche den Zweck hatte, die sämmtlichen Gemengtheile dieses Balsams zu isoliren und bezüglich ihres chemischen Verhaltens genauer zu studiren[3]).

Bei der Verarbeitung des Storax verfuhr ich in der Weise, dass der Balsam, in ein Tuch gehüllt, mit Wasserdampf der Destillation unterworfen wurde. Die Ausbeute an Styrol war eine sehr kleine; trotzdem ich etwa 20 Kilo Storax verarbeitete, bekam ich nur 20 Grm. Styrol.

Aus der nebenbei gewonnenen Zimmtsäure wurde das sogenannte Cinnamol dargestellt und mit dem Styrol in seinem Verhalten gegen saures schwefligsaures Natron verglichen. Während Cinnamol mit diesem Salze eine Verbindung einging von der Zusammensetzung

$$C_8\,H_9\,SO_3\,Na,$$

konnte von dem Styrol keine solche erhalten werden. Fast die ganze Masse wurde polymerisirt.

Bei der Destillation des Storax in der oben angegebenen Weise erhielt ich eine hellgelbe, schleimige Masse als Filtrat, während auf

---

[1]) Ich will bei dieser Gelegenheit mittheilen, dass aus der Metasulfophenylpropionsäure die Metahydrocumarsäure in meinem Laboratorium dargestellt worden ist. Die betreffende Untersuchung wird demnächst in einer Inauguraldissertation ausführlich beschrieben werden.

[2]) Diese Berichte IX, S. 5.

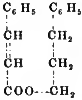
[3]) Ein Theil meiner Arbeit ist vor anderthalb Jahren als Inauguraldissertation zur Erlangung der Doctorwürde an der Universität München gedruckt worden, ein anderer Theil wurde für meine Habilitationsschrift zur Erlangung der *venia docendi* an der technischen Hochschule München benutzt.

dem Tuch eine braune, kautschuckähnliche Masse zurückblieb. Diese schleimige, gelbe Masse, mit verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt, gab eine Lösung, aus der beim Einleiten von Kohlensäure ein harzartiger Körper fiel, dessen Elementaranalyse die Zahlen

C 77.04 H 9.40

ergab. Das Filtrat von diesem Körper gab auf Zusatz von Salzsäure eine beinahe schneeweisse Zimmtsäure; beim Kochen der mit Salzsäure versetzten Lösung sammelte sich an der Oberfläche eine flüssige, braune Harzhaut, die intensiv nach Vanille roch und mit den Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen schien. Der Rückstand von der Behandlung mit Natronlauge wurde mit Wasser nachgewaschen. Aus diesen Waschwassern liess sich durch Kohlensäure ein Körper ausfällen von dem Schmelzpunkt 150—160°.

Der ausgewaschene Rückstand, welcher zum grössten Theil Styracin sein musste, war von einem Oel durchtränkt, dessen Isolirung mir endlich gelang. Die nähere Untersuchung desselben ergab, dass es der bis jetzt im Storax noch nicht beobachtete Zimmtsäurephenyl-propylester



war, dessen Anwesenheit übrigens nach den Untersuchungen von Rügheimer vermuthet werden konnte. Dieser Ester stellt ein nach Storax riechendes, fast farbloses Oel dar, welches sich beim Destilliren zersetzt und einen Kohlenwasserstoff liefert, dessen Elementaranalyse mit der Formel $C_{10} H_{16}$ stimmende Zahlen ergab. Durch Verseifung des Esters erhielt ich Phenylpropylalkohol vom Siedepunkt 236°.

Durch Behandlung des Zimmtsäurephenylpropylesters mit Brom erhielt ich in erster Linie das Additionsprodukt $C_{18} H_{18} O_2 Br_2$ in zweiter Linie das Tetrabromür $C_{18} H_{16} O_2 Br_4$.

Ohne auf die Darstellungs- und Reinigungsmethode der betreffenden Styraxkörper näher einzugehen, will ich nur erwähnen, dass ich auch aus dem Styracin zwei Bromverbindungen erhalten habe.

Durch Zutropfenlassen von einem Mol. Gew. Brom zu einem Mol. Gew. Styracin in ätherischer Lösung erhielt ich weisse Krystalle vom Schmelzp. 151°, deren Elementaranalyse zeigte, dass sie ein Styracindibromür darstellen. In einer Reihe von Verseifungsversuchen ergab sich, dass die zwei Bromatome nicht, wie man hätte erwarten sollen, am Säureradical, sondern am Alkoholradical sich angelagert haben.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 & C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ CH & CHBr \\ \| & \vdots \\ CH & CHBr \\ \vdots & \vdots \\ COO \cdots & CH_2. \end{array}$$

Durch Reduction mit angeätztem Zink und Aetherschwefelsäure wird Brom ersetzt durch Wasserstoff und man erhält Zimmtsäurephenylpropylester.

Lässt man zwei Mol. Gew. Brom in Dampfform auf Styracin oder ein Mol. Gew. auf Styracindibromür einwirken, so entsteht Tetrabromür, indem auch die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome an dem Zimmtsäureradical gelöst wird. Die Verbindung konnte bisher nur als harzartiger, nicht krystallisirbarer Körper erhalten werden.

Durch Reduction des Tetrabromürs mit Natriumamalgam und Wasser entsteht ein bromfreies, dünnflüssiges, farbloses Oel, das zwar noch nicht vollständig untersucht ist, aber Phenylpropionsäurephenyl-

propylester $\begin{array}{ll} C_6H_5 & C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ CH_2 & CH_2 \\ \vdots & \vdots \\ CH_2 & CH_2 \\ \vdots & \vdots \\ CO_2 \cdots & CH_2 \end{array}$ zu sein scheint.

Neben Zimmtsäurephenylallylester (Styracin) und Phenylpropylester kommt in mindestens ebenso grosser Menge wie das Styracin ein Ester im Storax vor, dessen Alkohol bei der Analyse Zahlen lieferte, welche auf die Formel $C_{10}H_{16}O$ führen.

Schliesslich will ich noch anführen, dass Zimmtalkohol mit saurem schwefligsauren Natron in zugeschmolzener Röhre erhitzt eine krystallisirte Verbindung liefert.

Ausführlichere Mittheilungen werde ich in Liebig's Annalen folgen lassen.

Erlenmeyer's Laboratorium in München.

Correspondenzen.

76. A. Kuhlberg aus St. Petersburg.

Sitzung der russ. chem. Gesellschaft vom 8./20. Januar 1876.

Hr. A. Sagumeni berichtet, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzophenon in zugeschmolzenen Röhren bei 160° sich Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2CH.HO$ bildet. Aus 100 Theilen

Benzophenon erhielt Hr. Sagumeni 75 Diphenylcarbinol. Das Diphenylcarbinol kann auch erhalten werden, indem man Benzophenon in alkoholischer Kalilauge löst und diese Lösung bei Ausschluss der Luft längere Zeit mit Zink kocht. Beim Erhitzen von Diphenylcarbinol mit Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure, 5 Vol. Wasser) in zugeschmolzenen Röhren bei 180° erhält man einen in rhombischen Prismen krystallisirenden Körper. Die Zusammensetzung desselben ist $C^{26} H^{22} O$, er schmilzt bei 109° und ist in siedendem 95 procent. Alkohol schwer löslich. Dies ist der Aether des Diphenylcarbinols, der schon früher von Linnemann (Ann. Chem. Pharm. 133, 14) erhalten wurde. Lässt man auf eine kochende Lösung von Diphenylcarbinol in Eisessig, die mit concentrirter Salzsäure versetzt ist, Zink einwirken, so entsteht Tetraphenyläthan

$$C^{26} H^{22} = C^2 H^2 (C^6 H^5)^4.$$

1 Th. desselben löst sich in 128 Th. kochendem 95 procentigem Alkohole, in 21 Th. kochender Essigsäure, in 7 Th. kochendem Benzol. Aus den beiden ersten Lösungsmitteln krystallisirt es in dünnen Nadeln, aus Benzol in durchsichtigen, dicken Prismen. Die letzteren Krystalle bestehen aus 1 Molekül der Verbindung und 1 Mol. Benzol. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 209°. Die von Linnemann erhaltene Verbindung erwies sich bei näherer Vergleichung als vollkommen identisch.

Hr. E. Wagner verliest eine Arbeit der HH. A. Saytzeff und W. Sorokin, betreffend die Bildung von Diallylmethylcarbinol

$$(C^3 H^5)^2 (CH^3) C . HO$$

bei der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Essigäther. Die Ausbeute bei dieser Reaction ist eine sehr gute. Dass diese Verbindung eine ungesättigte ist, wird dadurch bewiesen, dass sie die Eigenschaft hat, 4 Atome Brom aufzunehmen. Der Siedepunkt ist bei 157°. Die HH. Verfasser glauben, dass bei der Anwendung von Jodallyl die Reaction anders verlaufe, als von Hrn. A. Saytzeff früher angegeben wurde und zwar in folgender Weise:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CO . OC^2 H^5 \end{matrix} + 2 C^3 H^5 J + 2 Zn$$

$$= \left[\begin{matrix} CH^3 \\ (C^3 H^5)^2 \end{matrix} CO\right] Zn J + [C^2 H^5 O] Zn J.$$

Bei der Einwirkung von Wasser auf das Produkt der Reaction scheidet sich kein Gas ab.

Hr. N. Menschutkin theilt eine Arbeit des Hrn. A. Lund mit, die sich auf die Verwandlung des Rohrzuckers beim Erwärmen seiner wässerigen Lösungen bezieht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können in den folgenden Sätzen zusammengefasst werden.

Die wässerigen Lösungen des Rohrzuckers auf 100° und bei Gegenwart von Luft erhitzt geben Invertzucker. Erhitzt man die Zuckerlösungen bei Abschluss der Luft oder wenn die Luft vollkommen gereinigt ist, so findet im Verlauf von 24 Stunden keinerlei Veränderung statt. Stickstoff und Sauerstoff verändern die Zuckerlösungen nicht, von Kohlensäure dagegen werden sie verändert, obgleich schwächer als von gewöhnlicher, ungereinigter Luft. Die Veränderung des Zuckers ist zwei Ursachen zuzuschreiben, der Kohlensäure der Luft und dann anderen noch nicht näher untersuchten Beimengungen der Luft.

Für die HH. F. Wreden und Snatowitsch. Bei der Reduction des Naphtalins mit Jodwasserstoffsäure erhielten die genannten Forscher Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$, das bei 155—160° siedet und Decahydronaphtalin $C_{10}H_{18}$ das bei 175—180° siedet. Berthelot, welcher dieselbe Reaction einer Untersuchung unterwarf, fand für den ersten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ und sah den zweiten für Diäthylbenzol $C_{10}H_{14}$ an (Bull. de la Soc. chem. de Paris 1868, 290). Hr. Wreden beschäftigt sich jetzt auch mit der Reduction des Benzols.

Für Hrn. G. Fudakowsky über die zuckerhaltigen Substanzen, die in der Galactose enthalten sind. Hr. Fudakowsky behandelte Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirte die Lösung mittelst Baryt und erhielt beim Verdampfen derselben zwei zuckerartige Substanzen. Die eine derselben ist Traubenzucker, der zweiten giebt er die Benennung Galactose.

Hr. F. Beilstein macht folgende Mittheilung für Hrn. Cech, über eine färbende Eigenschaft der Veridinsäure. Diese Säure wird aus dem Kaffee erhalten nach einer früheren, von dem Autor beschriebenen Methode. Die Veridinsäure findet sich nicht fertig im Kaffee vor, sondern entsteht bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Feuchtigkeit. Diese Säure enthält keinen Stickstoff, die Zusammensetzung derselben ist bereits von Rochleder bestimmt worden. Hr. Cech schlägt vor, diese Säure als Färbungsmittel für verschiedene Speisen zu verwenden.

Hr. A. Borodin berichtet für Hrn. M. Schalfeef über die Untersuchungen der Cerotinsäure aus Bienenwachs. Die nach der Methode von Brodie erhaltene Säure hatte die Zusammensetzung $C_{27}H_{54}O_2$ und alle Eigenschaften, die von ihm angegeben werden. Dennoch ist diese Substanz ein Gemenge mehrerer Säuren. Um dieselben zu trennen, wurde die Methode der partiellen Fällung durch die Bleisalze angewandt. Hierbei zerfällt die Brodie'sche Säure in eine ganze Reihe von Körpern, von denen bisher nur eine Säure in vollständig reinem Zustande erhalten ist. Diese Säure kann man auch durch Umkrystallisiren der Säure Brodie's aus Aether erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 91° (Brodie's Säure bei 78—79°). Die

Zusammensetzung der neuen Säure entspricht der Formel $C_{34}H_{68}O_2$. Um diese Formel endgültig festzustellen, sollen noch andere Versuche unternommen werden. Ebenso will Hr. Schalfeef Wachs von verschiedenen Gegenden untersuchen.

Petersburg, den 22. Januar 1876.

---

77. R. Gerstl, aus London, den 19. Februar.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 20. v. M. hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Fortgesetzte Untersuchungen über die Opiumbasen und deren Abkömmlinge," von Alder-Wright und Beckett. Beim Umkrystallisiren von Narceïn aus Wasser bleibt eine halbkrystallinische Masse ungelöst zurück; durch Auflösen derselben in Säure, Neutralisiren der letztern mit der genauen Menge von Natroncarbonat, und Erhitzen mit geringem Zusatz von Wasser erhält man das in meinem vorigen Briefe schon erwähnte Oxynarcotin, dessen Analyse die empirische Formel $C_{22}H_{23}NO_8$ ergiebt. Die neue Base ist in Wasser und Alkohol nur wenig löslich, in Benzol, Aether und Chloroform gar nicht löslich. Mit Eisenchlorid gekocht spaltet sie sich in Hemipinsäure und Cotarnin.

$$C_{22}H_{23}NO_8 + H_2O = C_{10}H_{10}O_6 + C_{12}H_{15}NO_3.$$

Dass die Hemipinsäure nicht der Oxydation von etwa früher gebildeter Opiansäure zuzuschreiben ist, ersieht man aus dem Umstande, dass bei ähnlicher Behandlung von Narcotin kaum merkbare Spuren von Hemipinsäure auftreten, wohl aber die nahezu theoretisch mögliche Menge von Opiansäure; hieraus wird nun gefolgert, dass Eisenchlorid die COH-Gruppe in der Opiansäure nicht zu oxydiren vermag, und dass somit diese Gruppe im Narcotin, durch CO . OH in Oxynarcotin repräsentirt wird. Die Structurformeln der zwei letzteren Basen wären daher

Narcotin.	Oxynarcotin.
$C_{12}H_{14}NO_3$	$C_{12}H_{14}NO_3$
⋮	⋮
CO	CO
⋮	⋮
$C_6H_2\begin{cases}COH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$	$C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$

Wird Narceïn mit Eisenchlorid oder mit Kalibichromat und Schwefelsäure oxydirt, so bildet sich auch Hemipinsäure, was für Narceïn die Structurformel

$$C_{13}H_{20}NO_4$$
$$|$$
$$CO$$
$$\vdots$$
$$C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

wahrscheinlich macht, d. h. es unterscheidet sich von Oxynarcotin bloss durch die Natur seines stickstoffhaltigen Radicals.

Unter den Oxydationsprodukten fanden sich aber keine dem Cotarnin oder Hydrocotarnin analoge Körper.

Kocht man Narceïn längere Zeit mit verdünnter Aetzkalilauge, so entsteht unter Entweichen von Mono-, Di- und Trimethylamin, eine geringe Menge einer nach der Formel $C_{23}H_{23}NO_8$ zusammengesetzten Säure. Mit Aetzkali geschmolzen bildet sich Protocatechusäure.

Versuche, Oxynarcotin durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° C. zu spalten, ergaben kein zufriedenstellendes Resultat, es entsteht eine braune, theerige Masse, aus der nichts weiter als Spuren von Methylamin zu isoliren waren.

Ueber die physiologische Wirkung der neuen Base, verglichen mit jener von Narcotin, sind Untersuchungen im Gange. Es scheine, bemerkte H. Wright, dass wenn zwei Basen bloss in der Menge an Wasserstoff differirten, wie etwa Cotarnin und Hydrocotarnin, der an Wasserstoff reichere Körper der energischere wäre.

„Notiz über sebacinsauren Kobalt" von E. Neison. Verfasser hat die von O. N. Witt beschriebene[1]) Darstellung obigen Salzes sorgfältig wiederholt, ohne dass es ihm gelungen wäre das in der angeführten Beschreibung erwähnte, in Wasser unlösliche rosenrothe Salz zu erhalten.

„Volumetrische Bestimmung von Wismuth" von M. M. P. Muir. Das neutrale Nitrat wird durch Kalichromat oder -bichromat gefällt, ähnlich wie von Pearson vorgeschlagen, doch wird der kritische Punkt durch zeitweises Prüfen der klaren Lösung mit Silbernitrat ausfindig gemacht. Die Chromsalzlösung wird selbstverständlich vorher mittelst einer Wismuthsalzlösung, deren Metallgehalt bekannt ist, titrirt. Chlor, Schwefligsäure, Arsen, Calcium und Kupfer müssen abwesend sein, sollen die analytischen Resultate als richtig angesehen werden.

Hr. Armstrong zeigte ein Muster reinen, krystallisirten Glycerins, Theil einer Masse von 40 Pfund vor. Die Krystallisation wird durch die vereinte Wirkung der Kälte, die in den ersten Tagen des Januars hier herrschte, und dem Rütteln auf der Eisenbahn zu Stande

[1]) Diese Ber. VII, 219.

gebracht. Specifisches Gewicht der Krystalle bei ihrem Schmelzpunkt 15.5° C. war 1.36.

Hr. J. Williams bemerkte anlässlich vorstehender Ausstellung, dass Zusatz von Cyanwasserstoffsäure eine äusserst empfindliche Probe für die Reinheit von Glycerin wäre. Ist Glycerin vollkommen rein, so bleibt die Mischung Monate lang unverändert, wohingegen die Beimengung der geringsten Menge eines fremden Stoffes in kurzer Zeit eine Gelbfärbung verursachte.

Die in der Sitzung vom 5. d. zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

„Metachromismus" von W. Ackroyd. Mit diesem Namen bezeichnet Verfasser die Farbenveränderungen, welche gewisse Neutralsalze beim Erhitzen erleiden und er glaubt dieselben in zwei Classen scheiden zu können, nämlich in jene, die, wie Zinkoxyd, farblos sind und beim Erhitzen gelb werden, und in die, welche, wie Kupferborat von einer Farbe des Spectrums zur nächstfolgenden sich ändern. In allen Fällen wären diese Farbenänderungen atomistischer oder molekularer Bewegung zuzuschreiben, und sorgfältige Betrachtung aller hierauf bezüglichen Erscheinungen veranlasst den Verfasser die Behauptung auszusprechen, dass eine Aenderung von höher zu minder brechbarer Farbe Ausdehnung, und umgekehrt Zusammenziehung andeute.

„Bildung von Anthrapurpurin" von W. H. Perkin. Entgegen der allgemeinen Ansicht, dass in der künstlichen Darstellung von Alizarin diese aus der Disulfosäure entstände, findet Verfasser, dass diese Säure Anthrapurpurin liefert, während das Alizarin von der Monosäure herrühre. In Alizarin sind beide Hydroxyle in einer und derselben Benzolgruppe, während, wie es scheint, in der Anthrachinondisulfosäure jede Benzolgruppe ein HSO_3 besitzt, was dann natürlich die Nichtbildung des Alizarins aus dieser Säure erklärte, und auch darauf deutete, dass in Anthrapurpurin die Hydroxyle nicht in einer Benzolgruppe wären.

Hr. Armstrong findet die Ansicht, dass beide Hydroxyle in einer und derselben Benzolgruppe seien, dadurch bestätigt, dass Alizarin bei Oxydation Phtalsäure liefert, und dass diese mit Pyrocatechin Alizarin bildete.

Hr. Perkin bemerkte hierauf, dass Anthrapurpurin beim Oxydiren, ähnlich dem Anthraflavin, keine Phtalsäure lieferte, und dass hieraus geschlossen werden dürfte, die beiden Hydroxyle wären nicht in einer Benzolgruppe.

„Maltose" von P. C. O'Sullivan. Die durch Einwirkung von Malzextract auf Stärkemehl entstehende Maltose ist, nach dem Verfasser, nicht ein bloss mechanisches Gemenge von Dextrose und Levulose, sondern eine definitive chemische Verbindung.

Fernere Mittheilungen in dieser Sitzung waren „Ueber einen neuen Gasregulator“ von T. Fletcher, und „Ueber hohe Schmelzpunkte von Metallsalzen“ von T. Carnally.

78. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 219, Heft 2, 3.)

Meidinger, H. Grundsätze der Galvanoplastik; Erwiderung. S. 141.
Neubauer, D. Ueber die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine. S. 146.
Schwackhöfer, J. Untersuchung der Biere, die in Wien getrunken werden. S. 147.
Niederstadt. Ein Farbstoff des Pflanzenreichs. S. 165.
Wagner, J. und Witz, G. Verfahren, um verdorbenes Albumin mittels Pepsin zu regeniren. S. 166.
L'Olivier. Die Natronsalpeterindustrie in Südamerika. S. 171.
Ott, H. Die erste Tiefbohrung mit dem Diamentröhrenbohrer in der Schweiz. S. 173.
Zimmermann, Wm., H. Hydro-elektrische Lampe mit Anzünde- und Auslöschvorrichtung. S. 241.
Schwarz, H. Ueber Zündholz-Mischungen. S. 248.
Lunge, G. Ueber Pohl's Verfahren zur Fabrikation von Kochsalz aus Soolen. S. 245.
Wartha, V. Ueber eine eigenthümliche Art von Dampfkesselerosion. S. 252.
Grüneberg, H. Ueber Potasche. S. 254.
Nietzki, R. Zur Gewinnung des Thalliums. S. 262.
Dollfus, E. Die Fabrikation des essigsauren Natron und der reinen Essigsäure aus Holzessig. S. 265.
Fürstenau, C. Ueber Ultramarin-Fabrikation. S. 269.

II. Archiv der Pharmacie.

(V. Bd., 1. Heft, Jan. 1876.)

Reichardt, E. Die neuen Formeln der organischen Chemie. S. 1.
Wittstein, G. C. Untersuchung von Geheimmitteln. S. 18.
Derselbe. Ueber des Maczuski'sche Nuss-Extract. S. 22.
Bernelot Moens, J. C. Der Chiningehalt von Cinchona Calisaya Ledgeriana und über die Bestimmung der Alkaloïde in Chinarinden überhaupt. S. 24.
Almén. Die Beschaffenheit künstlicher Mineralwässer. S. 37.
Nietzki, R. Ueber die Einwirkung des Dimethylanilins auf Rosanilin. S. 41.
Schelenz, H. E. Nachtrag über Yaborandi. S. 48.
Wachsmuth, O. Ol. jecor. asell. ferratum. S. 44.
Terreil, A. Verarbeitung des käuflichen Nickels auf reines schwefelsaures Nickeloxyd ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak. S. 46.
Jacquemin, E. Analytische und toxikologische Untersuchung über die Carbolsäure. S. 47.
Flückiger, F. A. Documente zur Geschichte der Pharmacie (Fortsetzung). S. 52.

III. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Juli 1875.)

Habermann. Zur Kenntniss der Glutaminsäure. S. 329.
Hlasiwetz und Habermann. Ueber das Gentisin. II. Abhandlung. S. 337.
Goldschmiedt. Ueber die Umwandlung von Säuren der Reihe C_nH_{2n-2} in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. S. 366.

IV. Bulletin de la Société chimique de Paris.
(T. XXV, No. 2, 3.)

Terreil, A. Dosage des métaux alcalins dans les silicates et dans les matières inattaquables par les acides, au moyen de l'hydrate de baryte. p. 50.
Rosenstiehl, A. Du rôle des acides dans la teinture avec les matières colorantes de la garance et ses substituts artificiels. p. 53.
Antony Guyard (Hugo Tamm.) De la formation du noir d'aniline au moyen des sels de vanadium, et de la théorie de la formation du noir d'aniline. p. 58.
Terreil. Réclamation à propos d'un article relatif à la formation du kermès.
Antony Guyard. Métallurgie de l'argent par la voie humide. p. 99.
— Analyse de résidus de la fabrication du sodium. p. 102.
— Analyse d'une chaux ayant servi à l'épuration du gaz. p. 103.
Miquel, P. Sur un nouveau mode de production des urées sulfurées. p. 104.
Girard, Ch. Sur une dynamite à la nitroglycérine et au nitrate de méthyle. p. 106.

V. Moniteur scientifique.
(Févr. 1876.)

Les derniers progrès de l'industrie chimique:
Les progrès réalisés dans la production artificielle du froid et de la glace; par M. le docteur Meidinger, professeur à Carlsruhe. p. 99.
Chlore, brome, iode, fluor; par M. le docteur Ernst Mylius, de Ludgwigshafen (Bade). p. 122.
Guarout, A. Revue des nouvelles méthodes d'analyse. Sur le dosage de l'azote; par M. S.-W. Johnson. — Analyse des mélanges de mono- et de bicarbonates; par M. A. Mehne. — Sur une nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'argent; par M. J. Volhard. — Dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques; par M. E. Kopp. — Recherche de l'essence de térébenthine ou de romarin dans les huiles à graisser les machines; par M. Burstynn. — Dosage de la quantité d'acide contenue dans les huiles grasses; par M. Burstynn. — Dosage volumétrique de l'orcine; par M. S. Reymann. — Moyen de déceler la présence de l'acide picrique dans la bière; par le docteur H. Brunner. p. 130.
Blondeau, Ch. Ferments et fermentations. p. 137.
De la fermentation alcoolique (suite). p. 137.
Chateau, T. Histoire de la fabrication du rouge turc ou d'Andrinople. S. 152.

VI. Journal of the Chemical Society.
(Vol. XIV, No. 1.)

Beckett and Wright. Isomeric Terpenes and their Derivatives. (Part V.) p. 1.
Johnson, G. On the Decomposition of Stearic Acid by Distillation under Pressure. p. 8.
Carnelley, Th. On Tolyl-phenyl, a new Hydrocarbon. p. 13.
Page. A simple form of Gas-regulator, for maintaining a constant Temperature in Air-baths, Incubators. p. 24.

VII. Gazzetta chimica Italiana.
(Anno VI, fasc. 1.)

Schiff, U. Sintesi di acidi tannici solforati. p. 1.
Pisati, G. Sull' elasticità dei metalli a diverse temperature. p. 23.
Selmi, F. Modificazioni al processo per l' estrazione degli alcaloidi venefici dai visceri. p. 32.
Selmi, F. Sul modo di riconoscere traccie di acido fosforico nalle ricerche tossicologiche. p. 34.
Pallagri, G. Sull' uso della filliocianina come reattivo. p. 35.
Paternò, E. e Spica, P. Azione del joduro di allile e dello zinco sull' etere ossalico p. 38.
Palmeri, P. Ricerche chimiche sopra 12 colori solidi trovati a Pompei. p. 39.
Associazione Britannica pel Progresso delle Science. p. 46.

VIII. The American Chemist.

(Vol. VI, No. 5.)

Endemann, H. Review of the Latest Publications on Salicylic Acid. p. 161.
Morton, H. A Non-Retreating Bunsen Burner. p. 164.
Bolton, H. C. Notes on the Early Literature of Chemistry. VI. Papyrus Ebers, the earliest medical work extant. p. 165.
Seaman, W. H. An Automatic Balance Filter. p. 168.
Sharples, S. P. The Valuation of Commercial Fertilizers p. 168.
Eneu Loughlin. Manufacture and Purification of Sulphate of Ammonium. p. 170.
Merrick, J. M. On the Double Chloride of Nickel and Ammonium. p. 172.
Endemann, H. Progress of our Knowledge of the Albuminous Substances since 1870. p. 172.
Cohn, J. Bacteria. Translated and condensed by L. A. Stimson, M. D. p. 182.
Buchholz, L. Comparative Value of Antiseptics. Translated and condensed by L. A. Stimson, M. D. p. 185.

IX. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 1—4.)

Hailer. Geognostische Betrachtungen.
Hartmann, H. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten (die schwarzen Berge von Dakota).
Laur, F. Ueber die Anlage von Zinkhütten und über die Zinkindustrie im Allgemeinen.
Gantier. Ueber das Entphosphorn von Eisenerzen nach Jacobi in Kladno.
Knblow, W. Die Salpeterlager in Peru.
Hahn, A. u. R. Corrections-Vorrichtung der verticalen Bewegung des Fernrohrs beim Theodolit.
Becker, G. F. Die edlen Metalle in den Vereinigten Staaten.
Borbély, L. Ueber das Puddeln nach System Pernot zu St. Chamond.
Grubenbrand zu Bochnia.
Kuhlow, W. England und seine Mineralproduktion (Steinkohle).
Schmidt, A. Ueber das Schwimmen von festem auf flüssigem Roheisen.

Notizen. Wahl zwischen Bobinen, Spiral- und gewöhnlichen cylindrischen Seilkörben bei Fördermaschinen. Grosses Grubenunglück bei Mons. Nessel, Apparat zum Vorerhitzen der Eisenerzgichten. Ledebur, über den Einfluss die Winderhitzung auf den Hohofenprozess. Williams, Verbesserungen am Danksofen zu Pittsburg. Greiner und Philippart, über Definition von Stahl. Grosse amerikanische Hohofenproduktionen. Brutus, Werth des Kohleneisensteins. Abel, comprimirte Schiessbaumwolle. Bleiberdarbeit in Nordamerika. Büttgenbach, über Phosphorbronze zu Windformen. Grossbritannien's Montanproduktion in 1874. Schickendanz, Berg- und Hüttenwesen in der Provinz Catamarca. Hamolr's Puddelroheisen. Grothe, Corrosion der Dampfcylinder. Raze, Pernotofen zu Charleroi.

Referate. Jahrbuch der österreichischen Bergakademieen.

Besprechungen. G. Krause, über das Vorkommen und die Verwendung von Stassfurtit. E. Stöhr, Katechismus der Bergbaukunde. C. Stöckmann, die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren. Muspratt's techn. Chemie. A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie. Riedler, Bericht über die von der Maschinenbauschule der Wiener techn. Hochschule unternommenen wissenschaftlichen Excursionen. Dippel, Gottlieb u. s. w., die gesammten Naturwissenschaften.

Correspondenz. Die Reynold'sche Bohrmaschine.

Berichtigungen.

Jahrg. VIII,	No. 19,	Seite 1681 ff.		lies immer: „G. Wagner" und „Butlerow" statt „E. Wagner" und „Buttleroff".
-	-	- 1681,	Zeile 18 v. u.	lies: „0.0036843" statt „0.0036893".
-	-	- 1683,	- 2 v. o.	lies: „Acetaldehyd" statt „Anhydrid der Essigsäure".
-	-	- 1683,	- 5 v. o.	lies: „Acetal" statt „Aetol".
-	-	- 1683,	- 5 v. o.	lies: „wurde nicht beobachtet" statt „konnte nicht beobachtet werden".
-	-	- 1683,	- 5 u. 7 v. u.	lies: „Pentamethyläthol" statt „Pentamethyläthyl".
-	-	- 1683,	- 21 v. u.	lies: „Henry" statt „Hascey".
-	-	- 1684,	- 1 v. o.	lies: „Cynanchum" statt „Cynactum".
-	-	- 1684,	- 3 u. 4 v. o.	lies: „eine für die Kamele giftige" statt „ein für die Kamele giftiges Nahrungsmittel".
-	-	- 1684,	- 7 v. o.	lies: „genau" statt „annähernd".
-	-	- 1729,	- 7 v. u.	lies: „SO_3" statt „SO_2".
-	-	- 1758,	- 8 v. o.	lies: „F. Muck" statt „F. Munck".
Jahrg. IX,	No. 2,	- 127,	- 18 v. u.	lies: „F. Muck" statt „E. Muck".

Nächste Sitzung: Montag, 28 Februar 1876.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Ausserordentliche Generalversammlung vom 26. Februar.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende giebt zunächst einen kurzen Abriss der Geschichte der Statuten der Gesellschaft und erörtert eingehender die Verhältnisse, welche zu dem Bedürfnisse, die Statuten zu modificiren und schliesslich zu der Ausarbeitung des der Versammlung vorliegenden Entwurfes geführt haben.

Was nun die geschäftliche Behandlung der Aufgabe der Versammlung anlange, so sei diese in unzweifelhafter Form durch den § 25 der bestehenden Statuten vorgezeichnet.

Nach dem Wortlaut dieses sehr conservativ gefassten Paragraphen stehe der Versammlung nur das Recht zu, entweder den Entwurf mit oder ohne die ordnungsmässig und rechtzeitig veröffentlichten Amendements, anzunehmen oder zu verwerfen. Einzelne Paragraphen des alten Statuts in Kraft zu lassen und die anderen durch neue aus dem Statutenentwurf genommene Paragraphen zu ersetzen, würde sich nicht empfehlen, weil ein solches Vorgehen zu unliebsamer Verwirrung Veranlassung geben müsste. Würde der Entwurf angenommen, so fände das ganze werthvolle Material der heutigen Discussion für die Fassung der Statuten keine Verwendung und es könne nicht fehlen, dass schon nach kurzer Frist neue Verbesserungsvorschläge eingereicht werden würden.

Aus diesem Grunde schlage er vor, die heutige Versammlung nur als eine vorberathende anzusehen und zur Abstimmung erst in einer späteren ausserordentlichen Generalversammlung zu schreiten. Es würde hiermit überdiess auch noch der Vortheil erreicht, dass sämmtliche ausserhalb Berlins wohnende Glieder der Gesellschaft Zeit und Gelegenheit hätten, Verbesserungsvorschläge ordnungsmässig und rechtzeitig dem Vorstande der Gesellschaft einzureichen.

Der Vorschlag des Präsidenten wird von Hrn. Marasse unterstützt und einstimmig zum Beschluss erhoben.

Hr. Schwalbe vermisst einen Paragraphen, welcher bestimmt, wann das Statut in Kraft treten soll.

Der Präsident hält es für vortheilhafter, den Beschluss über den Termin der Einführung des neuen Statuts nicht dem Statut selbst einzuverleiben, sondern darüber einen besonderen Beschluss zu fassen.

Hr. Tiemann verliest die einzelnen Paragraphen des Entwurfs.

Zu § 1 befürwortet Hr. Pinner eine grössere Präcisirung der Zwecke der Gesellschaft. Er vermisst die statutenmässige Einsetzung eines Redacteurs. Er beantragt die folgende Fassung des zweiten Absatzes von § 1:

Diesen Zweck sucht die Gesellschaft zu erreichen:

1) durch regelmässige Abhaltung von Zusammenkünften, in denen Originalarbeiten vorgetragen und andere Mittheilungen gemacht und besprochen werden;

2) durch Herausgabe der Berichte der Gesellschaft, deren Redaction der Vorstand einem seiner Mitglieder überträgt;

3) durch Beschaffung einer Bibliothek der chemischen Fachwissenschaften in möglichster Vollständigkeit.

Zu § 3 hält Hr. Jaffé es für nicht passend, Deutsche von der Wahl zu Ehrenmitgliedern auszuschliessen, so lange deutsche Ehrenmitglieder noch der Gesellschaft angehören.

Der Präsident wünschst den Paragraphen des Entwurfs unverändert aufrecht zu erhalten; ein ähnliches Gesetz habe sich in der Londoner Chemischen Gesellschaft bewährt.

Hr. Reimer wünscht den Begriff „Ausländer" präcisirt zu sehen und schlägt dafür den Ausdruck vor: „Ausserhalb der Grenzen des deutschen Reiches Wohnende".

Hr. Martius ebenso wie der Präsident befürworten lebhaft das bereits gedruckt mitgetheilte, die Ehrenmitglieder betreffende Amendement von Hrn. Kekulé.

Hr. Biedermann wünscht in den seltenen Fällen, wo der die Ausländer betreffende Ausdruck praktische Bedeutung erhalten sollte, die Vorgeschlagenen selbst über dessen Anwendung entscheiden zu sehen.

Hr. Jaffé wünscht die Fassung des alten Paragraphen in Bezug auf die Ehrenmitgieder beizubehalten.

Hr. Wichelhaus schlägt vor, in § 3 Linea 10 statt „müssen" „können" zu setzen; statt „an einen" „einem".

Hr. Biedermann wünscht statt Circular „Rundschreiben", statt Couvert „Umschlag", statt Cassirer „Schatzmeister", statt Secretär „Schriftführer" zu setzen.

Zu § 4 bemerkt Herr Pinner, dass nach der Fassung des Entwurfs ausserordentliche Mitglieder oft vier Jahre lang stimmlos bleiben würden.

Hr. Schwalbe schlägt desshalb folgende Fassung desselben vor:

„§ 4. Die ausserordentlichen Mitglieder treten in dem Jahre, in welchem sie das zweite Jahr der ausserordentlichen Mitgliedschaft zurückgelegt haben, in die Reihe der ordentlichen Mitglieder und datiren ihre ordentliche Mitgliedschaft in diesem Jahre von dem Datum ihres ursprünglichen Eintritts an."

Hr. Jaffé schlägt vor, in §.4 Zeile 3 hinter „treten" die Einschiebung des Wortes „spätestens"; hinter „über" die Einschiebung des folgenden Passus: „Jedoch soll es dem Vorstande frei stehen, auf Antrag zweier ordentlicher Mitglieder schon vor dieser Zeit den Uebertritt eines ausserordentliches Mitgliedes in die Reihe der ordentlichen zu beschliessen".

Hr. Marasse spricht gegen die Fassung des Paragraphen nnd wünscht, dass nnr Studenten vom Stimmrecht ausgeschlossen sein sollen.

Der Präsident hält ebenfalls die jetzige Fassung für wenig wünschenswerth; statt auf drei Jahre schlägt er vor, die ausserordentliche Mitgliedscheft auf ein Jahr festzusetzen.

Hr. Brann schliesst sich diesem Vorschlage an.

Die Herren Martius und Liebermann wünschen statt „drei" Jahre „zwei" Jahre gesetzt zu sehen. Die Herabsetzung auf ein Jahr werde, so fürchten sie, den answärtigen Mitgliedern, welche die Veränderungen beantragt haben, nicht genügen.

Hr. Tiemann glaubt, dass einige auswärtige Mitglieder die Betheiligung der Stndenten an den Beschlüssen der Gesellschaft überschätzen. Er weist deshalb darauf hin, dass nnter den fünf und zwanzig Besnchern der hentigen Generalversammlung nur ein einziger Student sich befindet. Im Uebrigen sei der Beitritt junger Mitglieder dem Vereine ausserordentlich werthvoll und bedinge sein Weiterblühen. Dadurch, dass der „Verein zur Förderung des Gewerbfleisses" die Aufnahme von Studirenden erschwert oder abgelehnt, sei der Verein jnnger Techniker „Die Hütte" entstanden. Aus der „Hütte" sei der „Verein deutscher Ingenieure" hervorgegangen. Die Loslösung junger Elemente sei daher dem Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses wahrlich nicht von Nutzen gewesen und könne nns als warnendes Beispiel dienen.

Hr. Liebermann wünscht das von Herrn Jaffé gestellte Amendement nur in ausserordentlichen Fällen in Anwendnng gebracht zu sehen.

Hr. Oppenheim führt folgende statistische Angaben an. Unter den 170 Berliner Mitgliedern befinden sich etwa 35 Studenten; unter den auswärtigen sei dies Verhältniss ungefähr dasselbe. Ihre Betheiligung nnd ihr Einfluss auf die Beschlüsse der Gesellschaft sei überschätzt worden, nnd rechtfertige kaum eine Veränderung des Statuts. Auch treten Studenten nicht in ihren ersten Semestern in die Gesellschaft ein, sondern erst in den letzten, und er könne deshalb nm so weniger Grund einsehen, Neuaufgenommenen das Stimmrecht zwei oder gar drei Jahre vorzuenthalten, als noch immer nnter denselben gereifte Männer die Mehrzahl bilden. Unter den am nächsten Montag zu verlesenden, bei ihm eingegangenen Vorschlägen zur Auf-

nahme befinden sich nur drei Studenten, neben fünf Professoren und Docenten.

Der Präsident bemerkt, wenn der Uebertritt eines ausserordentlichen Mitgliedes in die ordentliche Mitgliedschaft am Ende des Jahres nach dem Jahre der Aufnahme stattfände, so würden immerhin zwölf bis vierundzwanzig Monate vergehen, bevor der Aufgenommene sein Stimmrecht ausüben könne. Dies müsse auch den strengsten Ansprüchen genügen. Er glaube nicht, dass die Annahme dieses Vermittlungsvorschlages anders denkende Mitglieder so unbefriedigt lassen werde, dass dadurch der Gesellschaft ernste Unannehmlichkeiten erwachsen könnten, nachdem die seit der ersten Discussion der Frage verflossene Zeit Allen eine ruhigere Betrachtung derselben nahegelegt habe. Eine Herabsetzung auf ein Jahr würde überdies den Vortheil gewähren, dass die vorgeschlagene Berechtigung des Vorstands, eintretende Mitglieder alsbald zu ordentlichen zu ernennen, nur noch eine ganz untergeordente Bedeutung haben würde, daher ganz in Wegfall kommen könne.

Zu § 6 stellt Hr. Schwalbe den Antrag nach „Raten" einzufügen: „Ueber den gezahlten Beitrag wird eine Quittung ertheilt. Die Zusendung der „Berichte" wird an diejenigen Mitglieder eingestellt, die ihren Beitrag nicht bis zum 20. Februar des betreffenden Jahres bezahlt haben."

Hr. Wichelhaus beantragt in § 6 die Worte „zu den Kosten des Locals etc." zu streichen.

Hr. Biedermann beantragt in demselben Paragraphen die Worte: „an den Cassirer pränumerando in jährlichen Raten" durch folgende zu ersetzen: „durch Vorausbezahlung an den Schatzmeister".

Zu § 7 beantragt Hr. Wichelhaus die Worte: „Arbeiten in den Berichten der Gesellschaft zu veröffentlichen" zu streichen; denn dieses Recht hätten Nichtmitglieder wie Mitglieder und zwar nur unter Vorbehalt der Zustimmung der Redactions-Commission.

Zu § 8 beantragt Hr. Wichelhaus den letzten Passus folgendermassen zu fassen: „Nach sechs Monaten haben sie auch die Pflichten derselben zu erfüllen".

Zu § 9 bemerkt Hr. Marasse: die Wahl eines Auswärtigen zum Präsidenten erschiene ihm eine *Contradictio in adiecto.*

Der Präsident sieht eine Correctur dieses Einwurfs in der Wahl von Vicepräsidenten; in der Bestimmung selbst einen Ersatz für die Ehrenbezeugung durch die Wahl von Deutschen zu Ehrenmitgliedern, welche wegfallen solle.

Hr. Pinner beantragt die Wahl von sechs Vicepräsidenten, von denen vier in Berlin ansässig sein sollen.

Die HH. Martius und Tiemann befürworten das bereits gedruckte Amendement, die Zahl der Ausschussmitglieder auf achtzehn zu erhöhen.

In § 10 amendirt Hr. Pinner den zweiten Satz in folgender Weise:

„Die Wahl der auswärtigen Vorstandsmitglieder geschieht durch einfache Majorität, die der einheimischen durch absolute Majorität der in der Generalversammlung anwesenden Mitglieder. Sollte eine absolute Majorität bei dem ersten Wahlgang nicht erzielt werden, so findet eine Stichwahl statt, bei welcher relative Mehrheit genügt. Bei Stimmengleichheit entscheidet das Loos etc.

Der Präsident weist auf die practische Schwierigkeit dieser Form hin.

Hr. Marasse sieht in der Fassung des Paragraphen eine Unklarheit darüber, ob Wahlen nur nach Vorschlägen stattfinden dürfen, oder auch nicht vorgeschlagene Namen gewählt werden dürfen. Er hält es ferner für unwünschenswerth, Vorschläge zu veröffentlichen, die vielleicht aus der Wahl nicht siegreich hervorgehen dürften.

Der Präsident spricht aus, dass seiner Meinung nach der Paragraph die Wahl nach Vorschlägen nur als facultativ hinstelle; die Veröffentlichung der Vorschläge werde sich nicht vermeiden lassen, wenn Auswärtige an der Wahl theilnehmen sollen. Die Unannehmlichkeit, Vorschläge veröffentlicht zu haben, welche in der Wahl unterliegen sollten, werde nicht der Gesellschaft zur Last fallen, sondern denjenigen, welche solche Vorschläge machen.

Zu § 13 beantragt Hr. Oppenheim den Pflichten der Secretäre hinzuzufügen:

d) die Mitgliederliste zu führen, und im Beginne jedes Jahres mit den Berichten zu veröffentlichen.

Hr. Schwalbe beantragt die Discussion des Statuts der vorgerückten Zeit wegen zu vertagen. Dieser Antrag wird angenommen.

Der Präsident weist schliesslich darauf hin, dass die im Laufe des heutigen Abends gestellten Amendements statutenmässig nur dann der Abstimmung unterbreitet werden können, wenn sie, von zehn Mitgliedern unterschrieben, dem Präsidenten in der vorgeschriebenen Frist eingereicht werden. Er hofft, dass für die Discussion der übrigen Paragraphen des Entwurfs eine kurze Zeit an einem ordentlichen Sitzungsabende der Gesellschaft genügen werde. Es werde dann an der Zeit sein, den Termin für die beschlussfassende Generalversammlung festzustellen.

Die Versammlung wird darauf um 10½ Uhr geschlossen.

Sitzung vom 28. Februar 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird nach folgendem Zwischenfall genehmigt.

Der in der letzten Sitzung zum auswärtigen Mitgliede gewählte Herr Wladimir Demel in Wien macht brieflich darauf aufmerksam, dass statt seines Namens fälschlich der Name Deusel angeführt worden sei.

Hr. Oppenheim bemerkt, dass dieser Fehler die Folge eines unrichtig geschriebenen Vorschlagszettels sei und knüpft die wiederholte Aufforderung daran, die Namen der Vorgeschlagenen möglichst deutlich und correct und stets mit Vornamen anzugeben; beides sei für die Führung richtiger Listen unumgänglich nöthig.

Derselbe macht im Auftrage von Hrn. Henninger die Mittheilung, dass dieser Chemiker von einer Krankheit, welche seine Thätigkeit unterbrochen habe, genesen, binnen Kurzem seine Correspondenz aus Paris wieder aufnehmen werde.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Paul Wittelhöfer, Oranienburgerstrasse 5. II. N.,
Gustav Meyer, } Assistenten am Anorganischen
Emanuel Glatzel, } Laborat. der K. Gewerbeakademie,
Henry Liepmann, Universitätslaboratorium,
Carl Reimer, stud. phil., Hafenplatz 3, SW.,
Leo Lewy, Rosenthalerstrasse 53. III. C.,
Ludwig Landshoff, stud. phil., Bellevuestrasse 12, W.,
James Morris, stud. phil., Marienstrasse 16, NW.,
Wilhelm Wydler, Assistent am pharmakologischen Institut der Universität, Louisenstrasse 35,
Dr. Gustav A. Scheeffer, Blumenstrasse 7 A.;

2) **als auswärtige Mitglieder:**

die Herren:

P. Bronwerk, Lehrer der Chemie und Mineralogie an der höheren Bürgerschule in Deventer (Holland),
Dr. Lautsch, Oberlehrer, Insterburg,
Spoerl, Chemiker in Weltingen, Poststation Schillingsfürst in Bayern,
Ach. Le Bel, Préparateur de Chimie, Faculté de Médicine, Paris,
Albert Ungerer, Simmering bei Wien,
Dr. Rudolf Messel, Director der Chemischen Fabrik Squire, Chapman & Co., Silvertown, Victoria Docks E. London,
Dr. B. van der Meulen in Sappemeer, Provinz Groningen, Holland,
Dr. Polenske, New-York, (?)
Dr. Rudolph Luholdt, Adr. Gehe & Co., Dresden,
Dr. Ed. Chambon, Victoriastrasse 4 A., Deutz a. Rh.,
Dr. Christian Gänge, Physiologisches Laboratorium, Jena,
Dr. Heusinger von Waldegg in Wetzlar,
Dr. Eugen Schaal, Chemiker der Alizarinfabrik von Hrn. Hufschmidt, Vogelsane, Elberfeld,

Dr. — Röderer, Assistent, Dr. — Oppermann, Dr. — Mählmann, Dr. — Kerstein, — Moser, stud. phil., — Bittmann, stud. phil., — Mittelmann, stud. phil.,	Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.,

Hermann Frank, Apotheker, Freiburg i. Br.,
Max Schmöger, Assistent an der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Möckern bei Leipzig,
Bruno Goës, Chemiker an der Fabrik der HH. Rindschedler und Busch in Basel,
Friedrich Egli, 23 Neumarkt, Zürich,
— Elb, Fabrikbesitzer in Blasewitz bei Dresden,

Dr. Arthur Forster, Assistent am Chemischen Laboratorium des Polytechnicums, Alwin Heinrich Goldberg, Ritterstr. 4, II,	Dresden,
Ernst Louis, 1. III. Odeonplatz, H. Bührig, 7. II. Gabelsberger Strasse,	München,

F. Clausnizer, H. Körner, S. Binswanger, E. Seelig, Otto Binder, H. Kiliani, V. Trautmann, Caesar Rytel, J. v. Hoermann, J. M. Spencer, A. Könyöky, Fr. Fischer, J. Ottmann, K. Richter, Th. Göring, A. King,	Chemisches Laboratorium des Polytechnicum in München.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. II. Liefg. 6. Braunschweig 1876. (Vom Herausgeber.)

Dr. E. Czyrnianski: *Teoryja mechaniczno-chemiczna. Kraków* 1876. (Vom Verfasser.)

Marignac: *Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines.* Sep.-Abdr. (Vom Verfasser.)

Dr. Kerl: Repertorium der technischen Literatur. Neue Folge, die Jahre 1869 bis 1874 umfassend. Leipzig 1875. (Vom Verf.)

A. W. Hofmann: *The Life-Work of Liebig, in experimental and philosophic Chemistry; with allusions to his influence on the development of the collateral sciences and of the useful arts. A Discourse, delivered to the Fellows of the Chemical Society of London, on March the 18th,* 1875. *London* 1876. (Vom Verfasser.)

Als Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 180, Heft 1 u. 2.
Chemisches Centralblatt. No. 7 u. 8.
Deutsche Industriezeitung. No. 8.
Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXV, Heft 1.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 2.
Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXV, No. 4.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. 3e *année.* No. 4. (*Oct. à Dec.* 1875.)
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 6, 7.
Revue scientifique. No. 34.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, No. 1.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 219, Heft 4 u. 5.
Comptes rendus. Tome LXXXII. (1876, I.) No. 1—7.

Mittheilungen.

79. Justin Wunder: Ueber die Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten.

(Eingegangen am 17. Februar 1876.)

Angeregt durch die interessante Arbeit des Herrn Hermann W. Vogel über die Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse[1]) und bezugnehmend auf die Ankündigung der Herren Eugène Dollfus und Frédéric Goppelsroeder in ihrer interessanten Arbeit über Ultramarin[2]), nach welcher der Eine der Herren Verfasser eine Reihe von Versuchen anzustellen begonnen hat zur physikalischen Prüfung der Farben mittelst des prismatischen Spectrums, und später genaue Tafeln und ausführliche Mittheilung in Aussicht stellt, in der Absicht, die optischen Eigenschaften der organischen und anorganischen Farben in ihrer Beziehung zu ihrem chemischen Bau kennen zu lernen, erlaube ich mir die Bemerkung, dass die von der Nürnberger Ultramarin-Fabrik im Jahre 1873 in Wien ausgestellten Spectral-Aufnahmen verschiedener Ultramarine und die Beschreibung des Verfahrens und der Resultate, in den betreffenden Fachschriften über die Ausstellung meines Wissens ganz übersehen worden sind.

Das Verfahren war im Jahr 1873 ungefähr so beschrieben: „Man schlemmt die zu besichtigende Ultramarinprobe in einem farblosen Oele oder Lackfirnisse auf und bringt sie in einem Gläschen mit parallelen Wänden vor den Spalt des Spectralapparates, den man gegen die Sonne richtet. Besser noch ist es, das Ultramarin mit einer klaren Harzlösung verrieben, z. B. mit Dammar in Schieferöl oder Terpentinöl, auf Glas aufzutragen und nach dem Trocknen vor den Spalt des gegen die Sonne gerichteten Spectralapparates zu bringen. Vor dem Versuche hat man sich zu überzeugen, dass das Mittel, mit welchem das Ultramarin aufgeschlemmt oder aufgetragen ist, in der gleichen Dicke selbst kein erkennbares Absorptionsspectrum hat."

Nachdem dann die Absorptionsspectren von 5 blauen und einer grünen Ultramarinsorte ausführlich beschrieben waren, wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die blaue Ultramarine verschiedene Spectren haben, bei einzelnen Sorten bleibt im Absorptionsspectrum ein brillant rothes Band von *A* bis *B* der Fraunhoferschen Linien übrig, andere Sorten haben dieses Band schwach entwickelt, wieder anderen fehlt es ganz.

---

[1]) Diese Ber. VIII, 1533.

[2]) Bulletin de la société industrielle de Mulhouse (Mai 1875) 193 bis 224.

Die Absorptionsspectren waren in 1 Exemplar gemalt und durch Farbendruck (dieses allerdings mangelhaft) vervielfältigt.

Schliesslich war die praktische Anwendbarkeit und der Werth dieses Verfahrens für den Fabrikanten gezeigt, um mit einem Blick die Natur des Ultramarins zu erkennen, und ob die Stoffe der Mischung beim Ultramarin-Brennen richtig reagirt haben.

Um die Anwendung eines Heliostaten zu sparen, stelle ich meinen Kirchhoff und Bunsen'schen Spectralapparat auf einen tellerartigen Rahmen *A* mit nach innen übergreifenden oberen Rand *a*, *a*, in dem 3 Ausschnitte, den Füssen des Apparates entsprechend, angebracht sind. Man stellt den Apparat hinein, und bei geringer Drehung wird er durch den übergreifenden Rand festgehalten. Der Rahmen wird auf 3 Füssen schräg gestellt, die zwei gleichlangen kürzeren Füsse *b* stehen nahezu in der Ebene des Rahmenbodens, der längere Fuss *c* ist mittelst eines Scharniers am Teller befestigt und besteht aus zwei aufeinander verschiebbaren und mittelst Stellschraube zu befestigenden Theilen, so dass er länger oder kürzer gemacht werden kann. So kann der Teller und mit ihm die Drehungsebene des Spactralapparates leicht in die Ebene der scheinbaren Sonnenbahn gebracht werden, und man kann jederzeit durch kleine Drehung das Objectivrohr in die Richtung der Sonnenstrahlen bringen, und kann den Apparat auf jedes Fenstersims stellen.

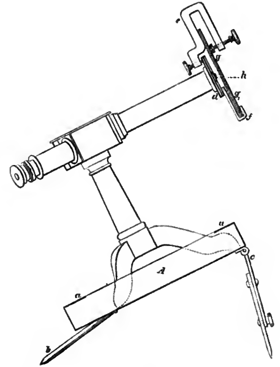
Auch jedes Taschenspectroscop lässt sich leicht an einem Stativ drehbar richten in der Ebene der scheinbaren Sonnenbahn, um eine Achse parallel zur Erdachse.

Der Spalt des Apparates ist in einer Vierordt'schen Platte *d* [1]) aus 2 übereinander stehenden Theilen bestehend, deren jeder besonders regulirt werden kann. Für einfache Betrachtung eines Spectrums genügt auch der gewöhnliche einfache Spalt.

An der Spaltfläche sind Halter *e*, *f* angeschraubt, in welche die Glasplatten mit den aufgetragenen Ultramarinproben g, g_1 mittelst Stellschrauben befestigt werden können, und zwar eine oben und eine unten, so dass man 2 Ultramarinspectren übereinander vergleichen kann. Die Glasplatten sind bis zum Rand mit dem Ultramarinfirniss angestrichen, und bei der Beobachtung die eine Platte wenig über die andere vorstehend, so dass zwischen beiden Proben kein störendes Sonnenlicht eindringen kann, oder man lässt die Musterplatten stumpf zusammenstossen und klebt unter die Fuge mit Wachs ein 1 Mm. breites Papierstreifchen *h* auf die Spaltplatte.

---

[1]) Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Von Dr. Karl Vierordt. Tübingen. 1873. H. Laupp'sche Buchhandlung.



Bei dem Auftragen der Proben nehme man nicht zu wenig Firniss zum Ultramarin [1]), so dass die Platte mit der aufgetragenen Probe durchsichtig erscheint, man trage auch die Probe an verschiedenen Rändern der Glasplatte verschieden dick auf, damit man die Stellen sich aussuchen kann, welche das Spectrum in der besten Lichtstärke geben, was geringe Uebung erfordert.

Beistehend sind die Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten, wobei die Grösse der Ordinaten der Curven die relativ abgeschätzten Lichtstärken der betreffenden Stellen der übrigbleibenden Absorptionsspectren bedeutet [2]).

Man sieht, blaues Ultramarin hat seine Farbe daher, dass es den orangen und gelben und theilweise rothen Theil des Sonnenlichtes

---

[1]) Statt des Harzterpentinölfirnisses eignen sich auch Gummiarabicum, Gelatine und andere stark lichtbrechende Mittel dazu, Spectren von Körperfarben zu erhalten, springen aber vom Glase leicht ab.

[2]) Wollte man umgekehrt die Stärke der Absorption durch die Grösse der Ordinate bezeichnen, so könnte man das charakteristische rothe Band am Anfang des Spectrums, welches manche Sorten haben, als nicht absorbirt, nicht erkennen.



[1]) Kieselerdereiches Ultramarinviolet hat das gleiche Spectrum wie thonerdereiches Ultramarinviolet.

absorbirt, thonerdereiches stärker als kieselerdereiches. Thonerdereiches Blau hat mitunter das leuchtende Roth von A bis a sehr stark entwickelt.

Violettes Ultramarin dagegen absorbirt den grünen Theil des Sonnenlichtes und behält den rothen und orangen Theil, der vom blauen Ultramarin am stärksten absorbirt wird. Merkwürdigerweise absorbirt das violette Ultramarin auch das tiefste Violet hinter H.

Grünes Ultramarin hat seine Farbe daher, dass es den violetten Theil des Lichtes vollständig und einen Theil des Roth theilweise absorbirt. Da es aber auch das Orange und Gelb theilweise absorbirt und das äusserste Roth behält, so ist es erklärlich, warum es einen in das Bläuliche gehenden nicht sehr lebhaften Ton hat.

Neben der Zusammensetzung hat auch die Art des Brennens einen Einfluss auf das Spectrum eines Ultramarins. Man hat daher zur Erforschung der chemischen Constitution des Ultramarins nicht allein seine Zusammensetung zu berücksichtigen, sondern auch, welches die wesentlichen und welches accessorische Bestandtheile (die beim Brennen nicht in Reaction getreten sind) eines Ultramarins sind, wozu die Untersuchung des Absorptionsspectrums eine berücksichtigungswerthe Beihülfe bietet.

Die spectroscopische Untersuchung von anderen organischen und unorganischen Farben und Metalloxyden, bei Anwendung der Harzlacke, wozu ich leider die Zeit nicht habe, mag interessante Resultate geben.

Andere Ultramarinverbindungen habe ich in chemischer und spectroscopischer Untersuchung.

Lauf, im Februar 1876.

---

80. M. Nencki: Zur Geschichte des Indols und der Fäulnissprocesse im thierischen Organismus.

(Eingegangen am 20. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seitdem ich das Indol als ein Produkt der Verdauung erkannte und auch dessen Darstellungsmethode aus Albumin gefunden habe, konnte ich erwarten, auch die Natur der nach Fütterung mit Indol im Harne auftretenden, Indigo bildenden Substanz, erforschen zu können. Und nachdem ich gesehen, dass Hunde mit einem Gramm Indol gefüttert, keine Intoxicationserscheinungen zeigten, habe ich in meiner letzten Publication [1]) mir die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand vorbehalten. Da nun Hr. Baumann [2]) angezeigt hat,

[1]) Diese Berichte VIII, 727.

[2]) Diese Berichte IX, 58.

dass er mit Versuchen, ob bei Thieren das Indol nicht in Form einer Sulfosäure ausgeschieden werde, beschäftigt ist, so werde ich meine Versuche vorläufig einstellen und die Publication des Hrn. Baumann abwarten. Nur möchte ich bemerken, dass aus dem, nach Fütterung mit Indol erhaltenen Hundeharn, durch Zusatz von Salzsäure und Chlorkalklösung Indigblau abgeschieden wird, durch Salzsäure allein dagegen ein purpurrother, sublimirbarer Farbstoff erhalten wurde, sehr ähnlich, wenn nicht identisch mit dem, welchen Hr. Niggeler in meinem Laboratorium nach Fütterung mit Isatin aus dem Harne isolirt hatte. Grössere Dosen Indol (2 Grm. in 24 Stunden) wurden von dem gleichen Hunde nicht mehr ertragen, der an heftigen Durchfällen, mit Hämaturie verbunden, erkrankte.

Im zweiten Hefte der diesjährigen Berichte findet sich über den gleichen Gegenstand eine Mittheilung von Hrn. E. Salkowski, worin der Verfasser, gestützt „auf zahlreiche neuere Untersuchungen von Kühne, Hüfner, Hoppe-Seyler, es als immer wahrscheinlicher bezeichnet, dass ein grosser Theil des Eiweisses im lebenden Körper ganz in derselben Richtung zerfällt, wie bei der Fäulniss — beide Processe identisch sind". Ich glaubte umgekehrt, auf Grund der Versuche von Kühne, Hüfner und mir annehmen zu müssen, dass diese beiden Processe, d. h. die Zersetzung des Eiweisses durch thierische, ungeformte (niedrige Organismen) schon durch die auftretenden Spaltungsprodukte wesentlich von einander verschieden sind. Hat doch gerade Hüfner beobachtet, dass Eiweiss mit reinem Pankreasferment digerirt, unter Ausschluss aller organisirten Gebilde selbst nach mehreren Tagen keinen unangenehmen Geruch entwickelte, dass also kein Indol dabei gebildet wurde. Umgekehrt hat in meinem Laboratorium Hr. A. Secretan die älteren Versuche von Bopp über die Zersetzung des Eiweisses durch Fäulniss wiederholt und gefunden, dass aus Eiweiss beim blossen Stehen an der Luft, ohne jeden Zusatz von Pankreas, oder eines anderen thierischen Gewebes, Indol gebildet wird, und wobei die mikroskopische Untersuchung der faulenden Flüssigkeit zahllose Mengen der Micrococcen und Bacterien ergab. Die der hiesigen medicinischen Facultät bereits im vorigen Sommer als Doctordissertation vorgelegte Arbeit findet sich auch in dem letzten Hefte der in Genf erscheinenden *Archives des sciences physiques et naturelles* abgedruckt. In einem, in der Versammlung des schweizerischen, ärztlichen Centralvereins in Olten am 23. October 1875 gehaltenen Vortrage [1]) habe ich daher das Indol als ein specifisches Zersetzungsprodukt des Eiweisses durch geformte Fermente bezeichnet, gegenüber den durch ungeformte thierische Fermente entstandenen Produkten. Das Auftreten von Indican im Harne beim Hunger kann

[1]) Correspondenzblatt für Schweizer Aerzte No. 23, 1875.

nicht als Beweis für die Bildung des Indols im thierischen Organismus durch ungeformte Fermente angesehen werden, seitdem wir durch die älteren Versuche von Béchamp und die neueren von Tiegel wissen, dass die Keime der niedrigen Organismen nicht ausschliesslich im Pankreas, sondern auch im Muskel, in der Leber und anderen thierischen Geweben vorkommen und nichts steht der Annahme im Wege, dass die minimalen Quantitäten von Indol nicht im Darme, sondern wo anders gebildet werden.

---

81. H. Ritthausen: Ueber Vicin. Bestandtheil der Samen von Vicia sativa.

(Eingegangen am 20. Februar; verlesen in der Sitzung v. Herrn Oppenheim.)

Vor längerer Zeit bereits habe ich einige Mittheilungen über eine in den Wickensamen aufgefundene, in farblosen und glänzenden Nadelbüscheln krystallisirende stickstoffreiche Substanz gemacht[1]), nach welchen ich geneigt war, dieselbe für einen dem Asparagin ähnlichen Körper zu halten. Die folgenden vorläufigen Notizen werden jedoch darthun, dass diese vermuthete Aehnlichkeit nicht existirt, die Substanz vielmehr ganz anderer Art und ihren Zersetzungsprodukten nach ein eigenthümlicher Körper ist.

Aus der gefundenen Zusammensetzung war die empirische Formel $C_8 H_{16} N_3 O_6$ berechnet worden. Die mit sehr geringen Mengen Material früher angestellten wenigen Versuche geben zwar nur sehr ungenügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur des neuen Körpers, führten jedoch schon damals zu dem Schluss, dass eine Verwandtschaft mit dem Asparagin nicht wahrscheinlich sei. Bei Behandlung mit salpetriger Säure wurde zwar reichlich Stickgas entwickelt, aber keine Aepfelsäure oder eine davon sich ableitende Säure gebildet, es wurde keine krystallisirbare und in Wasser lösliche Kupferverbindung erhalten; beim Kochen mit Kalilauge erwies sich die Substanz als sehr beständig, entwickelte kein Ammoniak, schied sich vielmehr nach dem Erkalten und Neutralisiren der Lösung mit Säure unverändert wieder ab; Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. verwandelte die Krystallmasse in eine kleisterartige, in überschüssiger Säure beim Erwärmen sich ohne Gasentwickelung zu gelber Flüssigkeit lösende Materie, die beim Trocknen in gelinder Wärme einen amorphen, gelblichen, an den Rändern tief violettblau gefärbten Rückstand liess; rauchende Salpetersäure löste sie unter stürmischer Entwickelung farbloser Gase schon in der Kälte.

[1]) Journ. f. pr. Chemie (N. F.) II, 336—338; VII, p. 374, und Ritthausen: die Eiweisskörper der Getreidearten etc. p. 168—169.

Durch die genannten Reactionen zur weitern Untersuchnng angeregt, habe ich, nachdem eine etwas grössere Menge der Substanz dargestellt worden ist, bis jetzt Folgendes ermitteln können.

1) Der Körper ist ebenso, wie beim Kochen mit Kalilauge sehr beständig beim Kochen mit concentrirter Barytlösung; nach 4stündigem Sieden damit fand sich in der vorgelegten Salzsäure keine Spur Ammoniak oder eines ähnlichen Körpers, und aus der Lösung wurde der gröste Theil der angewandten Substanz nach Ausfällung des Ba mit CO_2 schön krystallisirend wieder gewonnen.

2) In verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in der Kälte leicht löslich, geben möglichst concentrirte Lösungen in Schwefelsäure nach einiger Zeit krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende, kuglige Abscheidungen, oder verdünnt mit Weingeist gemischt, in einigen Stunden ein äusserst voluminöses Haufwerk sehr feiner Nadeln, im ersten Falle, über Schwefelsäure völlig getrocknet. 10.85 pCt., im letzteren Falle ebenso getrocknet, 10.99 pCt. Schwefelsäure und 15.12 pCt. N enthaltend. Die salzsaure Lösung scheidet, mit Weingeist versetzt, allmälig glänzende, durchsichtige Blättchen nnd Nadeln ab, die 10.02 pCt. Cl enthalten. Beim Trocknen dieser Verbindnngen bei 100° wurde zwar kein namhafter Gewichtsverlust beobachtet, die ursprüngliche Substanz jedoch theilweise oder auch vollständig verändert gefunden.

3) Die Lösungen in den genannten Sänren einige Zeit im Wasserbade erhitzt oder wenige Minuten hindurch gekocht, zeigen schwache Gasentwickelnng, einen eigenthümlichen, faulendem Obst vergleichbaren Geruch, färben sich gelb und geben folgende bemerkenswerthe Reactionen.

a) Barytwasser, im Ueberschnss zugefügt, erzeugt einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag;

b) bei Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid und Ammoniak färben sie sich tief blau; die entstandene schön blaue Lösung wird an der Luft allmälig gelb;

c) die schwefelsaure Lösnng reducirt Silbernitrat sofort, metallisches Silber abscheidend.

4) Versuche zur Isolirung des Zersetzungsprodukts, das diese Reactionen hervorbringt, führten nach und nach zu dem Ergebniss, dass die Schwefelsäurelösung einige Zeit, etwa 20—30 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, sich trübt nnd darnach beim Erkalten eine grössere Menge krystallinischer Substanz abscheidet, welche abfiltrirt nnd mit kaltem Wasser gewaschen, in geringster Menge angewandt jene Reactionen giebt (a indess nur deutlich, wenn die Mengen nicht zu klein genommen werden).

Als Znsammensetzung dieser krystallinischen Masse ergab die Analyse

C	27.70	pCt.
H	3.90	-
N	27.42	-
O	20.98	-
SO_3	20.00	-

(N durch Verbrennen mit Natronkalk ohne Zusatz von Zucker bestimmt.)

Aus Wasser, in welchem sie beim Kochen ziemlich leicht löslich ist, nmkrystallisirt, wobei sie in deutlichen Krystallblättchen oder flacben, farblosen Prismen erhalten wird, gab sie die Zusammensetzung:

C	27.30	pCt.
H	4.00	-
N	28.86	-
O	19.33	-
SO_3	20.51	-

(N durch Verbrennen mit Natronkalk unter Zuckerzusatz best.)

Trocknen bei 100° ändert weder das Gewicht noch die Natur dieser Substanz, für welche die Formel

$$2\,(C_{11}\,H_{19}\,N_{10}\,O_6),\ 5\,SO_3$$

berechnet werden kann. Versuche zur Aufklärung der Formel und der eigenthümlicben Zusammensetzung überhaupt führten bis jetzt zu keinem brauchbaren Ergebniss.

In Ammoniakgas wird die Substanz nach kurzer Zeit pnrpurfarbig nnd giebt dann mit Wasser eine ebensolche Lösung; bei längerem Verweilen in einer mit feucbtem Ammoniakgas angefüllten Atmosphäre geht die Farbe dnrch blan in bläulichgrau über; man erhält dann mit Wasser eine gelblicbe Lösung, welche, mit Barytwasser zersetzt, beim Verdampfen einen bocbgelben, pnlvrigen, noch nicht näber nntersuchten Körper ergiebt.

Bei Abschcidung der Scbwefelsäure aus der unveränderten Snbstanz mittelst einer genau berechneten Menge Baryt entstebt eine farblose Lösung, die alle die oben angegebenen Reactionen besitzt, beim Verdampfen aber in der Wärme sowobl, wie bei gewöhnlicher Temperatur über Scbwefelsäure eine bräunliche, nicbt krystallisirende, weicbe Masse liefert, mit welcher keine einzige dieser Reactionen erbalten wird. Ammoniak oder ein äbnlicber flüchtiger Körper ist bei dieser Zersetzung nicbt wabrzunebmen.

5) Ausser dem bezeicbneten Zersetzungsprodukt entstehen bei der Einwirkung der Schwefelsäure unter Entwicklung kleiner Mengen Gas noch geringe Mengen einer flücbtigen Base nnd grössere Quantitäten eines syrnpösen nicht krystallisirenden Körpers, dessen Zusammen-

setzung und Eigenschaften, wie die der anderweiten Zersetzungsprodukte aus Mangel an genügendem Material noch nicht festgestellt werden konnten.

6) Vicin, so nenne ich vorläufig den aus Wicken erhaltenen Körper, bildet in salzsaurer Lösung keine Verbindung mit $Pt\,Cl_4$, giebt aber mit Quecksilberoxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung, die man z. B. erhält, wenn die Lösung in Salzsäure mit Quecksilberchlorid und einer entsprechenden Menge Kalilauge versetzt wird. Ich benutze gegenwärtig dies Verhalten, um grössere Mengen davon aus Wicken durch Extrahiren mit salzsaurem Wasser darzustellen, wobei die Ausbeute gegen das früher angewandte Verfahren beträchtlich grösser, fast doppelt so gross ist (3.2 Grm. p. Ko. Wickensamen).

Sind die hier mitgetheilten Thatsachen auch noch gänzlich unzureichend, um Anhaltspunkte zur Feststellung der chemischen Constitution des Vicins darzubieten, so ist doch eine gewisse Analogie, wenigstens bezüglich der Zersetzungsprodukte mit Caffeïn nicht zu verkennen und die Aehnlichkeit des mit SO_3 erhaltenen Zersetzungsprodukts mit einigen von der Harnsäure sich ableitenden Substanzen sehr gross.

Agriculturchem. Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

---

82. Robert Schiff: Ueber die Aldehydadditionsprodukte.

(Erste Mittheilung.)

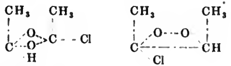
(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Constitution des Aldehyd-Chloracetyls.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd beobachtete Wurtz[1]), neben anderen interessanten Produkten, das Auftreten eines Körpers von der empirischen Formel $C_4H_7O_2Cl$.

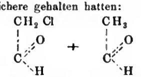
Später stellte Simpson[2]) dieselbe Verbindung durch directe Addition von Chloracetyl an Aldehyd dar, welche Reaction sehr glatt, fast quantitativ verläuft.

Würtz[3]) glaubt die Constitution dieses Produkts durch eine der zwei Formeln



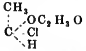
[1]) Liebig's Annal. 102, 94.
[2]) Liebig's Annal. 109, 156.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 362.

ausdrücken zu können, während Krämer und Pinner[1]) die folgende für die wahrscheinlichere gehalten hatten:

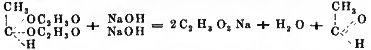


Bei Anlass einer Untersuchung über die Constitution einiger Additionsprodukte des Aldehyds hatte ich Gelegenheit, experimentelles Material zur Beurtheilung der Atomverkettung des erwähnten Körpers zu sammeln.

Nach den allgemein angenommenen Ansichten über die Constitution der Aldehydanlagerungsprodukte erschien für den Chloracetylaldehyd die Formel



als die wahrscheinlichste, welche schon Erlenmeyer in seinem Lehrbuche für diesen Körper angenommen hat. Das Experiment hat auch diese Vermuthung bestätigt. Der Weg, den ich zur Begründung dieser Formel einschlug, war folgender. Es ist Geuther[2]) geglückt, durch directe Vereinigung von Acetanhydrid und Aldehyd das Aethylidendiacetat darzustellen, dessen Formel wohl keinem Zweifel unterliegt, denn es spaltet sich, in alkalischer Lösung erwärmt, direct in 2 Moleküle essigsaures Salz und Aldehyd nach folgender Gleichung:



Gelang es nun, in dem Aldehydchloracetyl das Chloratom durch die Gruppe $C_2H_3O_2$ zu ersetzen und nachzuweisen, dass der so entstehende Körper identisch ist mit dem Geuther'schen Diacetat, so war wohl die Constitution des Ausgangsprodukts als ziemlich sicher festgestellt zu betrachten.

Vor allen Dingen stellte ich mir, genau nach der Simpson'schen Angabe verfahrend, eine gewisse Menge Chloracetylaldehyds dar, indem ich äquivalente Mengen der beiden Ingredientien im geschlossenen Gefässe im Wasserbad erhitzte. Nach Beendigung der Reaction hatte sich die Flüssigkeit stark gebräunt. Dieselbe ging bei der Destillation zwischen 70 und 140° vollständig über. Nach kurzem Fractioniren sammelte sich ein überwiegend grosser Theil des Produkts zwischen 118—125° an. (Nach Simpson siedet der Körper

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 680.
[2]) Liebig's Annal. 106, 250.

bei 120—124° unter geringer Zersetzung.) Diese Fraction wurde gewaschen und getrocknet und nach nochmaliger Rectification das von 120—124° übergehende zu den weiteren Reactionen benutzt.

Um in dem Chloracetylaldehyd das Chlor durch den Acetatrest zu ersetzen, schien die doppelte Umsetzung mit essigsaurem Kalium der geeignetste Weg. Das erhaltene Simpson'sche Produkt wurde daher in dem mehrfachen Volum absoluten Alkohols gelöst und eine absolut alkoholische Lösung der äquivalenten Menge $C_2H_3KO_2$ hinzugegeben. Sogleich schied sich ein dicker Niederschlag von KCl ab, während der gewürzhafte Geruch des Chloracetylaldehyd fast völlig verschwand. Es wurde abfiltrirt und zur Vollendung der Reaction noch etwa eine Stunde mit aufsteigender Kühlröhre auf dem Wasserbade erhitzt, ohne dass jedoch eine weitere Abscheidung von KCl eingetreten wäre. Nun destillirte ich den Alkohol auf dem Wasserbade vollständig ab und trennte die zurückbleibende Flüssigkeit von einer geringen Menge, im Ueberschuss vorhanden gewesenen, essigsauren Kali's. Bei der hierauf vorgenommenen Fractionirung ging der letzte Tropfen bei 175° über, ohne dass das Thermometer irgendwo einen längeren Ruhepunkt gezeigt hätte; bald aber spalteten sich die Fractionen, während der grösste Theil der Flüssigkeiten zwischen 163—168° (uncorr.) überging. Nach Geuther liegt der Siedepunkt des Aethylidendiacetats bei 168° (corr.).

Ich hatte mir zum Vergleiche eine grössere Menge dieses Körpers nach Geuther's Vorschrift dargestellt, konnte jedoch zu keinem so absolut genauen Siedepunkt gelangen. Während die Hauptmasse meines Produktes überging, bewegte sich das Thermometer stets langsam von 166—168°. Zum Vergleiche mit dem von mir dargestellten Produkt benutzte ich daher das zwischen diesen 2 Graden sich verflüchtigende als rein. Die Fraction 163—168 wurde getrennt aufgefangen und für sich fractionirt.

Der grösste Theil ging nun von 165—168 über, so dass also hier das Aethylidendiacetat zu suchen war. Das Produkt hatte völlig die von Geuther beschriebenen Eigenschaften. Es roch nach Rauch und Zwiebeln, sank in Wasser unter und wurde von demselben beim Erwärmen langsam zersetzt. Zum Vergleich machte ich von dem nach Geuther und von dem nach mir dargestellten Produkte eine Bestimmung des specif. Gewichts.

Spec. Gewicht des Produkts nach Geuther bezogen auf Wasser zu 12° = 1.061.

Spec. Gewicht des Produkts nach mir bezogen auf Wasser von 12° = 1.060.

Eine Verbrennung des aus dem Chloracetylaldehyd dargestellten Diacetats lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	49.31 pCt.	48.91 pCt.
H	6.85 -	6.77 -

Nach diesen Versuchen ist wohl die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \,| \\ C \begin{cases} OC_2H_3O \\ Cl \\ H \end{cases} \end{array}$$

als die dem Chloracetylaldehyd zukommende anzunehmen.

Zürich, den 19. Februar 1876.

Laboratorium von Herrn Prof. V. Meyer.

---

83. Julius Thomsen: Zur Geschichte des Einflusses der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.[1]

(Eingegangen am 25. Februar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Herr Favre hat im Bul. soc. chim. 21, 487 mir den Vorwurf gemacht, dass ich in meiner Abhandlung in diesen Berichten VI, p. 1330: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung“, nicht seine Versuche in dieser Richtung erwähnt habe. Es ist aber diese Meinung ein Irrthum, denn der 6. Abschnitt meiner Abhandlung citirt eben die besprochene Arbeit der Hrn. Favre und giebt die Erklärung seiner Resultate, während Hr. Favre selbst die Ursache der Veränderung der Wärmetönung mit der Temperatur ganz unbestimmt lässt. Er schliesst seine Abhandlung durch folgende Worte: „Comment expliquer cette influence si notable de la température lorsqu'on précipite les sulfates par le chlorure de baryum, bien que la chaleur de dissolution des sulfates à 8 degrés et à 25 degrés differe peu, et bien qu'il soit probable qu'il en est de même par la chaleur de dissolution des chlorures? Cest un point qui reste à examiner.“

Hr. Alex. Naumann und Hr. Pfaundler haben in diesen Berichten VI, 1537 und VII, 75 bezüglich der von mir benutzten Formel Prioritätsansprüche gemacht, Ersterer für Hr. Berthelot, Letzterer für sich. Selbst mache ich aber keine Ansprüche geltend bezüglich dieser Formel, was ich deutlich p. 1335 ausgesprochen habe. Dagegen lege ich ein besonderes Gewicht darauf, dass die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erst durch meine Untersuchung in vollem Maasse bestätigt worden ist, indem ich einerseits die specifische Wärme der fraglichen Lösungen, andererseits die Wärmetönungen bei verschiedener Tem-

[1] Diese vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren geschriebene Replik hatte ich damals vergessen zu publiciren. J. Th.

peratur direct gemessen habe und die völlige Uebereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden erreichten Resultaten gezeigt habe, während vor meinen Untersuchungen Hr. Favre ungewiss war bezüglich der Ursache, und Hr. Berthelot die Grösse der Veränderungen der Wärmetönungen mit der Temperatur, so wie sie aus meinen Untersuchungen über die specifische Wärme der Lösungen resultirte (v. Ann. chim. phys. IV, 29, p. 456), bezweifelte und auch nicht glaubte, dass die Aenderungen bei den Natron- und den Ammoniaksalzen in entgegengesetzter Richtung gehen, wie es meine citirte Untersuchung vollständig darlegte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1874.

---

84. L. Barth: Notiz über ein ätherartiges Derivat des Resorcins.

(Eingegangen am 28. Febr. 1876; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Abhandlung „über einige Derivate der Dioxybenzoësäure" (Annal. Bd. 164, S. 122 Anmerkung) habe ich eines harzartigen Körpers Erwähnung gethan, der aus dem Resorcin sich beim Behandeln desselben mit Salzsäure unter erhöhtem Drucke bildet und durch einen prachtvollen Dichroïsmus ausgezeichnet ist, ähnlich wie ihn das Fluorescin von Baeyer zeigt. Eine Bemerkung von Böttinger in dem mir vor einigen Tagen zugekommenen 2. Hefte dieser Berichte IX, S. 182 veranlasst mich aus einer in Bälde zu publicirenden Arbeit jetzt schon mitzutheilen, dass ich denselben Körper auch bei Behandlung von schmelzendem Resorcin mit Na und CO_2 oder mit Na allein, wenn auch nicht in demselben Zustande der Reinheit erhalten habe[1]) und derselbe daher mit dem von Böttinger erwähnten identisch sein dürfte. Mittelst Salzsäure erhalten, stellt er nach dem Lösen in Ammoniak und Fällen mit einer Säure hellbraune Flecken dar, die ausgewaschen und filtrirt nach dem Trocknen auf der Oberfläche einen prachtvollen, grünen Metallschimmer annehmen und nach dem Zerreiben ein intensiv scharlachrothes Pulver geben, das beim Drücken wieder Metallglanz zeigt. Die Analysen weisen ihm die Formel $C_{12}H_{10}O_3$ zu, wonach er aus 2 Mol. Resorcin unter Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden kann und eine Art Aether des Resorcins darstellt. Mit Zinkstaub erhitzt erhält man daraus, wenn auch nicht in bedeutender Menge, Benzol, dem durch den Ge-

[1]) Ich habe hierüber vor ein paar Jahren im hiesigen naturwissenschaftlich-medicinischen Vereine eine kurze Bemerkung gemacht und für Hrn. Pfaundler, der dichroïstische Körper zu einigen Demonstrationen benöthigte, denselben nach dieser Methode dargestellt.

ruch erkennbar (als secundäres Produkt) etwas Diphenyl beigemischt ist.

Der Körper färbt Wolle und Seide, erstere fleischroth, letztere etwas intensiver, gelbroth. Doch ist sein Färbevermögen nicht sehr bedeutend. Nähere Angaben, sowie analytische Belege werde ich nächstens bringen.

Innsbruck, am 24. Februar 1876.

---

85. J. Wehnen: Ueber Derivate des α- und β-Dibenzoylbenzols.

(Mitgetheilt von Th. Zincke.)

(Eingegangen am 1. März.)

Auf Veranlassung des Hrn. Zincke habe ich die beiden Dibenzoylbenzole, welche in diesen Berichten 1876, S. 30 beschrieben worden sind, einer näheren Untersuchung unterzogen, hauptsächlich, um die zugehörigen Isoalkohole, Pinakone und Chloride darzustellen und so weitere Beweise für die Constitution derselben als Doppelketone beizubringen.

Beide Ketone wurden durch Oxydation von α- und β-Dibenzylbenzol dargestellt und konnte ich bei dieser Oxydation ebenso wie Zincke die Bildung kleiner Mengen von α- und β-Benzoylbenzoësäure constatiren. Das α-Keton liess sich auch sehr vortheilhaft durch Oxydation des α-Kohlenwasserstoffs mit mässig verdünnter Salpetersäure darstellen, während das β-Keton auf diesem Wege nicht zugänglich war; der β-Kohlenwasserstoff widerstand auch bei längerem Kochen der Einwirkung der Salpetersäure fast gänzlich. Mit der Darstellung dieses letzteren Ketons, resp. des entsprechenden Kohlenwasserstoffs bin ich überhaupt nicht glücklich gewesen, trotz vielfacher Versuche konnte ich nur eine geringe Menge desselben erhalten und musste mich mit meinen Untersuchungen im Wesentlichen auf die α-Reihe beschränken.

Eine besondere Beachtung schienen mir die Isoalkohole zu verdienen; Körper, welche wie die Dibenzoylbenzole

$$C_6H_5 --- CO --- C_6H_4 --- CO --- C_6H_5$$

zweimal die Ketongruppe enthalten, können theoretisch zu zwei verschiedenen Alkoholen führen: 1) zu dem einsäurigen Alkohol

$$C_6H_5 --- CH.OH --- C_6H_4 --- CO --- C_6H_5,$$

welcher noch eine unangegriffene Ketongruppe enthält und 2) zu dem zweisäurigen Alkohol

$$C_6H_5 --- CH.OH --- C_6H_4 --- CH.OH --- C_6H_5,$$

in welchem beide Ketongruppen in secundäre Alkoholgruppen verwandelt worden sind. Meine anfänglichen Versuche mit dem α-Keton schienen diese Voraussetzungen bestätigen zu wollen. Bei 1—1½ tägiger Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielt ich schöne, glänzende Nadeln von constantem Schmelzpunkt, bei längerer Einwirkung verschwanden dieselben wieder und es entstand ein Körper, welcher sich aus verschiedenen Lösungsmitteln in blättrigen, krystallinischen Massen absetzte. Die oben erwähnten Nadeln hielt ich für den einsäurigen Alkohol, den zweiten bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam entstehenden Körper für den zweisäurigen. Bei der Darstellung des Essigäthers aus beiden Reactionsproducten zeigte es sich aber sofort, dass in den Nadeln bereits der letztere Alkohol vorlag und dass die längere Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs nur zur Bildung geringer Mengen anderer Körper Veranlassung gegeben hatte, welche die Krystallisation des Alkohols verhinderten [1]).

Der Isoalkohol des α-Keton's

$$C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CH.OH - C_6H_5,$$

welcher als α-Dibenzhydrylbenzol bezeichnet werden kann, krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in sehr schönen, atlasglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 171° schmelzen. In Wasser ist der Alkohol unlöslich, in Natronlauge löst er sich in geringer Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist er leicht löslich, etwas schwieriger löst er sich in Xylol. Oxydation mit Chromsäure verwandelt ihn wieder mit grösster Leichtigkeit in das Keton. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren auf 150° bis 160° geht der Alkohol in das Biacetat über, beim Erhitzen mit Eisessig entsteht vorzugsweise das Monoacetat. Durch Einwirkung von Acetylchlorid lässt sich merkwürdiger Weise kein Essigäther darstellen; durch Uebergiessen des Alkohols mit Acetylchlorid und vorsichtiges Abdunsten eines Ueberschusses des letzteren im Luftstrom erhält man eine weisse, eigenthümlich riechende Krystallmasse, welche an der Luft Salzsäure aushaucht, an Alkohol und an Wasser Salzsäure abgiebt und sich dabei in einen öligen, nicht erstarrenden, chlorhaltigen Körper verwandelt. Verbrennungen führten zu keiner annehmbaren Formel und beim Verseifen mit alkoholischem Kali gaben weder die Krystalle noch das Oel den ursprünglichen Alkohol zurück, so dass hier entschieden complicirtere, chlorhaltige Körper entstanden sind.

---

[1]) Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass das Natriumamalgam bei weiterer Einwirkung OH verdrängt hat, wodurch natürlich kleine Mengen von Kohlenwasserstoff gebildet werden, welche die Krystallisation des Isoalkohols beeinträchtigen können. (Vergl. d. folg. Abhandl.)

Das Biacetat $C_{20}H_{14}\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$ krystallisirt in schönen, quadratischen Täfelchen, welche bei 143—144° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig lösen.

Das Monacetat $C_{20}H_{14}\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OH\end{matrix}\right.$ ist weniger gnt charakterisirt; es konnte nur in Warzen erhalten werden, welche bei 94—97° schmolzen.

Das Bibenzoat bildete ebenfalls Warzen, deren Schmelzpunkt bei 185—186° lag.

Bei weitem weniger günstig waren die Resultate bei der Reduction in saurer Lösung (Zink und alkoholische Salzsäure oder Schwefelsäure). Wie die Bedingungen auch geändert wurden, immer entstanden harzige Produkte, aus denen auch durch Einwirkung von Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid keine krystallisirenden Verbindungen erhalten werden konnten. Die Analysen ergaben keine übereinstimmenden Zahlen, doch ist es wahrscheinlich, dass hier das Pinakon oder doch ein sehr nahe stehender Körper gebildet worden war, da bei der Oxydation sämmtlicher Produkte mit grösster Leichtigkeit das Keton zurückgebildet wurde.

Von Phosphorpentachlorid wird das α-Keton leicht in das Tetrachlorid $C_{20}H_{14}Cl_4$ verwandelt. Die Einwirknng verläuft bei 150° sehr ruhig nnd das Ketonchlorid kann ans wasser- nnd alkoholfreiem Aether sehr leicht in schönen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Dieselben bilden glasglänzende Tafeln, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und bei 91—92° schmelzen. Das Chlorid ist sehr unbeständig, durch Erwärmen mit Wasser, Alkohol, Eisessig etc. wird es nnter Bildung von HCl wieder in das Keton verwandelt.

Auch das β-Keton wurde der Einwirkung von Natriumamalgam und von Phosphorpentachlorid unterworfen, die entstandenen Verbindungen hatten aber derartige Eigenschaften, dass es mir bei der kleinen Menge der zn Gebote stehenden Substanz nicht möglich war, zn reinen Körpern zn gelangen.

Ich habe dann noch von der Phtalsäure ausgehend einige Versuche angestellt, um grössere Mengen des β-Ketons zu beschaffen, doch haben dieselben nur negative Resnltate ergeben. Ich habe Phtalylchlorid mit Benzol und Zink erhitzt und Phosphorsänreanhydrid auf eine Gemisch von Benzol nnd Phtalsäureanhydrid einwirken lassen; die erstere Reaction führte zu kleinen Mengen von Anthrachinon (vergl. auch Piccard, d. Ber. 1874, 1785), bei der zweiten scheinen kleine Quantitäten von β-Benzoylbenzoësäure gebildet zn werden.

Endlich habe ich noch das bei der Darstellung der Dibenzylbenzole in Menge erhaltene Benzylbenzol der Einwirkung von Benzylchlorid und Zink ausgesetzt; einerseits in der Hoffnung hierbei eine grössere Quantität des β-Kohlenwasserstoffs zu erhalten, andererseits aber in der Erwartung, den Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{24}$, welchen auch A. Baeyer unter seinen Reactionsprodukten voraussetzt, zu bekommen. Die Einwirkung verläuft indessen genau, wie beim Benzol; man erhält grosse Mengen von α-Dibenzylbenzol neben kleinen der β-Verbindung, während ein höherer Kohlenwasserstoff nicht isolirt werden konnte.

Marburg, Chem. Inst. Februar 1876.

86. F. Rotering und Th. Zincke: Umwandlung von Ketonsäuren in Hydrosäuren durch Natriumamalgam.

(Eingegangen am 1. März.)

Die Umwandlung von Ketonsäuren in Hydrosäuren geschah bis jetzt auf einem Umwege, man stellte sich zunächst durch Einwirkung von Natriumamalgam die Oxysäure dar und verwandelte diese durch Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure in die entsprechende Hydrosäure. Ob die Einwirkung des Amalgams weiter gehen konnte, oder ob sie unter allen Umständen bei der Bildung der Oxysäure stehen blieb, dürfte wohl niemals näher untersucht worden sein; man scheint sich allgemein mit der Annahme begnügt zu haben, dass das letztere der Fall sei.

Wir haben nun vor einiger Zeit Beobachtungen gemacht, welche zeigen, dass die Einwirkung des Natriumamalgams unter Umständen weiter gehen kann, wobei die zuerst sich bildenden Oxysäuren in Hydrosäuren übergehen. Wir haben die beiden bis jetzt bekannten Benzoylbenzoësäuren: $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - COOH$ mit Leichtigkeit und in grösserer Menge in die Benzylbenzoësäuren

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - COOH$$

überführen können und auch die Benzoylisophtalsäure, welche mit Zink und Salzsäure das früher beschriebene einbasische lactidartige Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\vdots}{C} - \underset{\vdots}{C_6}H_3 - COOH \\ \quad\quad\; O - CO \end{array}$$

liefert, wird nach neueren Versuchen von Blatzbecker durch Natriumamalgam in die Benzylisophtalsäure $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_3(COOH)_2$ übergeführt.

Andere Reductionsmittel, wie Zink und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure haben uns niemals die völlig hydrogenisirten Säuren

geliefert, hier blieb die Einwirkung bei der Bildung der Oxysäuren stehen und länger fortgesetzte Berührung mit dem Reductionsmittel führte nur Verharzung herbei.

Ob auch andere Ketonsäuren resp. Oxysäuren dieselbe Reactionsfähigkeit gegen Natriumamalgam zeigen, oder ob dieselbe an die eigenthümliche Structur der angewandten Säuren geknüpft ist, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen. Die Zahl der Ketonsäuren ist überhaupt eine geringe und bei den wenigen, welche man der Einwirkung von Natriumamalgam unterzogen hat, wie bei der Mesoxalsäure oder Brenztraubensäure ist nur die Bildung von Oxysäuren constatirt worden, und die Oxysäuren selbst sind wenig oder doch nur selten einer derarten Einwirkung unterworfen worden.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass die meisten Verbindungen, welche die Ketongruppe CO oder die Alkoholgruppe OH enthalten, einer derartigen Einwirkung, wenn auch verschieden leicht, unterliegen, so dass also durch Natriumamalgam und vielleicht auch durch Zink und Salzsäure, ein Austausch von OH gegen H in den meisten Fällen möglich sein wird. In der Litteratur finden sich einzelne Beobachtungen aufgezeichnet, welche hierfür sprechen. So hat Kolbe[1]) beispielsweise die Salicylsäure durch Natriumamalgam in die Salylsäure (Benzoësäure) verwandelt, Claus[2]) in ähnlicher Weise die Glycolsäure durch Zink und Salzsäure in Essigsäure und Rügheimer[3]) hat aus Zimmtalkohol durch Einwirkung von Natriumamalgam Allylbenzol erhalten. Bei der Bildung von Hydrobenzoïn aus Benzoïn oder Benzil hat man wiederholt kleine Mengen von Toluylenhydrat

$$C_6H_5 - CH_2 - CH . OH - C_6H_5$$

beobachtet und auch die Bildung von Desoxybenzoïn aus Benzoïn muss möglicherweise auf einen Austausch von OH gegen H zurückgeführt werden. Auch die von Kämmerer[4]) angenommene Bildung der Hydrocitronensäure dürfte nach Obigen nicht unmöglich sein. Sehr häufig erhält man, namentlich bei allzulanger Einwirkung von Natriumamalgam, aus Ketonen nur geringe Ausbeuten von Isoalkohol, was auch vielleicht auf zuweit gehende Einwirkung, also auf Bildung von Kohlenwasserstoff, geschoben werden muss.

Marburg, Chem. Inst., Febr. 1876.

---

[1]) Jahrb. 1860, 289.
[2]) Jahrb. 1871, 533.
[3]) Ann. Chem. 172, 122.
[4]) Diese Ber. VIII, 732, vergl. übrigens Claus das. 155 u. 863.

87. P. A. Hartzer: Untersuchungen über Eucalyptus globulus.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Mit Bemerkungen über das Wesen der Harze.)

(Eingegangen am 2. März.)

Zieht man ältere Blätter von *Eucalyptus globulus* mit Weingeist aus und lässt man die Lösung verdampfen, so erhält man bekanntlich einen braunen Rückstand, der als „Harz" bezeichnet wird. Unserer Erfahrung nach ist es möglich, dieses Harz in mehrere Stoffe zu zerlegen.

Macerirt man das „Harz" in Aether, und setzt man eine Lösung von Kali in Weingeist von 100° zu, so wird ein rothes, an der Luft zerfliessendes, krystallinisches Salz gefällt, hauptsächlich gerbsaures Kali. Der Theil des rohen Harzes, welcher in Aether sich nicht löst, besteht zum grössten Theile aus Gerbsäure.

Die ätherische Lösung des „Harzes", der man Kali zugeführt hat, enthält neben Fettsäuren u. s. w. eine amorphe Harzsäure (No. I.), welche man folgendermaassen gewinnen kann. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in Weingeist und setzt eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu. Die Fettsäuren und der Farbstoff werden gefällt, aber das Harz bleibt in Lösung. Man entbleit die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und dampft ein, bis braunes Harz sich absetzt.

Diese Harzsäure bildet mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure von schöner carminrother Farbe. Setzt man Aether zu [1]), so wird die Farbe schön violett. (Harzsäure-Aethyl-Schwefelsäure?)

Um die letztgenannte Harzsäure aus *Eucalyptus* zu gewinnen, kann man auch den alkoholischen Auszug der Blätter mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällen, wobei die meisten Fette und die Gerbsäure entfernt werden. Das Harz bleibt in der Lösung, jedoch gemischt mit einem wachsartigen Stoff, welcher sich schwer binden lässt. Hierüber später das Nähere.

Statt Bleiessig kann man auch essigsaures Kupferoxyd gebrauchen [2]).

Der Niederschlag, welcher durch das erhitzte Bleioxyd erzeugt ist, kann durch Salzsäure zersetzt werden, um das Fett zu gewinnen. Man erhält eine Fettsäure die wahrscheinlich neu ist. Sie hat näm-

---

[1]) Man soll dabei das Gefäss mit kaltem Wasser umgehen.

[2]) Hat man essigsaures Bleioxyd gebraucht, so ist das erhaltene Harz braun, grün ist dagegen das durch essigsaures Kupferoxyd erhaltene Harz. Dies liegt daran, dass Bleioxyd das Chorophyll zerstört, Kupferoxyd nicht. (Vgl. unsere Untersuch. über Chlorophyll.) Die völlig reinen Harzsäuren dürften farblos sein.

lich die Eigenthümlichkeit, dass sowohl ihr Natronsalz als ihr Kalisalz in Aether löslich sind, ein Verhalten, welches keine der bekannten festen Fettsäure zeigt. Auch die Krystallform (feine Nadeln) spricht für eine neue Fettsäure.

Die beste Bereitung dieser Fettsäure ist folgende.

Zieht man die Blätter von *Eucalyptus*, nachdem sie in Weingeist macerirt worden sind, mit Aether aus, so erhält man eine sehr beträchtliche Menge Fett gelöst, welche, beim Verdampfen des Aethers, in Körnchen sich absetzt. Ausser der schon genannten neuen Fettsäure enthalten diese Körnchen 2—3 andere Stoffe. Kocht man, nachdem sie durch Waschen mit Weingeist einigermassen gereinigt sind, dieselben mit Kalilauge, so wird ein Theil gelöst (verseift), ein anderer Theil widersteht der Verseifung.

Setzt man der abfiltrirten Flüssigkeit Essigsäure zu, so erhält man die genannte neue Fettsäure. Man reinigt dieselbe durch Verseifen mit weingeistigem Kali, Fällen durch Bleizucker und Zerlegen der Bleiverbindung durch Salzsäure. Die Zusammensetzung dieser Fettsäure soll sein

Kohlenstoff . .	77.00 — 76.78
Wasserstoff . .	11.07 — 10.98
Schmelzpunkt . .	245—247° C.

Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist (mit Thierkohle) erhält man dann dieselbe in weissen, feinen Nadeln.

Der unverseifte Theil unserer Fettmasse mit Weingeist gewaschen ist gelb. Wenig Aether zieht daraus einen gelben, wachsartigen Stoff, und lässt ein graues Pulver zurück, welches in Weingeist, Aether und Benzin schwer löslich ist. In grösseren Mengen Aether gelöst und durch Thierkohle entfärbt stellt es nach dem Abdestilliren des Aethers, ein weisses, körniges Pulver dar, welches erhitzt sich ganz verflüchtet.

Nach einer in Bonn gemachten Analyse ist die Zusammensetzung

Kohlenstoff . .	78.01 — 78.09
Wasserstoff . .	10.88 — 10.65.

Wenn dieser Körper nicht Ceryloxydhydrat ist, so ist er vielleicht ein neuer Alkohol.

Dampft man jetzt den Rückstand, welcher zurück bleibt wenn man aus der alkoholischen Lösung der Eucalyptusblätter durch Abdestilliren des Weingeistes das Harz gewonnen hat, an der Luft weiter ein, bis zur Syrupconsistenz, und fügt jetzt Wasser zu, so wird ein harzartiger Stoff (No. III) gefällt, der durch Schwefelsäure nicht roth gefärbt wird.

Sättigt man den Rückstand, anstatt ihn einzudampfen, mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, so wird eine braune Masse gefällt, welche sich in Wasser löst. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird dieselbe allmälig verkohlt, während ein flüchtiger Stoff von eigenthümlichem Geruch entweicht.

Durch fractionirtes Fällen mit essigsaurem Blei kann man daraus wieder das Harz (No. II), welches mit Schwefelsäure sich nicht roth färbt, und weiter die Gerbsäure gewinnen. Diese Gerbsäure hoffen wir näher zu untersuchen.

Zum Schluss eine beiläufige Bemerkung über Harze im Allgemeinen. Die Eigenschaft der Harze mit Schwefelsäure gepaarte (oft schön gefärbte) Säuren zu bilden, deutet darauf hin, dass die Harze den Alkoholen verwandt seien. Auch ihr Verhalten zur Salpetersäure und zum Chlor bestärkt uns in dem Vermuthen, dass die Harze Alkohole, d. h. Oxyde von Radicalen seien. Wir hoffen den Versuch zu machen, aus einigen bekannteren Harzen die Radicale abzusondern.

Um sicher zu gehen, soll man aber die sogen. Harze zuerst rein darstellen, namentlich die beigemengten krystallinischen Säuren aus denselben entfernen, was nach unserer Erfahrung dadurch gelingt, dass man die alkoholischen Lösungen der rohen Harze durch eine heisse, alkoholische Lösung von Bleizucker fällt. Das eigentliche amorphe Harz wird nicht mit gefällt[1]).

Alkaloïde oder krystallisirbare Glucoside haben wir, trotz manchen Versuchen, im *Eucalyptus* nicht zu finden vermocht.

---

88. Albert Atterberg: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXX; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Mit den Nitroderivaten der verschiedenen Chlornaphtaline beschäftigt, wollte ich Nitrochlornaphtaline auch aus Nitronaphtalinen darstellen und habe zu diesem Ende Chlor auf Mononitronaphtalin einwirken lassen. Die Reaction war aber eine andere als ich erwartet habe.

Chlor wird von geschmolzenem Nitronaphtalin ziemlich gut ohne Entwickelung von Chlorwasserstoff aufgenommen. Wenn so viel Chlor

[1]) Aus dem Colophonium kann man auf diese Weise die Sylvinsäure schön krystallisirbar erhalten. Auf dieselbe Weise erhält man eine krystallinische Säure aus dem Mastix, nämlich aus dem Theile desselben, welcher in Weingeist löslich ist.

absorbirt worden ist, als dem Verhältniss $C_{10}H_7NO_2 : Cl_2$ entspricht, so bildet das entstehende Product ein dickflüssiges Oel, welches bei 0° nicht erstarrt, sicherlich ein Additionsproduct, für welches sich aber keine Reinigungsmethode auffinden liess. Durch Erhitzen wird diese Verbindung zerstört unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und rothen Dämpfen. Die Nitrogruppe wird dabei zum Theil entfernt und liefert mit dem freigemachten Chlorwasserstoff freies Chlor, das substituirend einwirkt. Das Endproduct ist daher ein Gemenge verschiedener Chlornaphtaline und Nitrochlornaphtaline. Bisher habe ich von diesen Verbindungen nur die Chlornaphtaline in reinem Zustand darstellen können; sie scheinen sämmtlich von den früher gekannten verschieden zu sein.

Zur Reinigung wurde das halb ölige, halb krystallinisch erstarrende Rohproduct wiederholt rectificirt. Es destillirten zunächst grosse Mengen eines flüssigen Monochlornaphtalins, welches in reinem Zustand bei 254—255° siedete und ein Volumgewicht von 1.2078 besass. Bei genauerer Untersuchung stellte es sich heraus, dass dieses Monochlornaphtalin mit dem früher gekannten nicht identisch, sondern nur isomer ist. Durch rauchende Salpetersäure wird es nämlich in eine, in Alkohol sehr schwer lösliche Dinitroverbindung vom Schmelzpunkt 180° übergeführt, während das gewöhnliche Monochlornaphtalin nach Faust und Saame ein Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 104—106° liefert. Das Volumgewicht des früher gekannten ist übrigens von zwei Autoren übereinstimmend zu 1.5025 — 1.5028 angegeben, also sehr verschieden von dem der neuen Verbindung. Da das gewöhnliche Monochlornaphtalin auch aus α-Naphtalinsulfosäure dargestellt worden ist, so gehört die neue Verbindung zu der β-Serie Liebermann's.

Nach dem Monochlornaphtalin destillirte dann ungefähr bei 280° ein in der Kälte allmählig zu körnigen Massen erstarrendes Oel, aus dessen Auflösung in Alkohol farblose, glänzende Krystallschuppen auskrystallisirten, die nach der Reinigung bei 107° schmolzen und durch die Analyse als ein Dichlornaphtalin erkannt wurden. Es ist gleichfalls nur isomer mit den beiden früher gekannten, für welche die Schmelzpunkte von 35 — 36° und 68° angegeben sind.

In der Nähe von 300° destillirte alsdann ein in der Kälte erstarrender Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren in spröden, glänzenden Prismen von Schmelzp. 103° anschoss und sich bei der Analyse als ein Trichlornaphtalin erwiess. Es ist von dem von Faust und Saame beschriebenen verschieden, welch' letzteres den Schmelzpunkt 81° C. zeigt.

Die über 305° übergehenden Antheile bestanden aus schön gelben Körpern, wahrscheinlich aus verschiedenen Chlornitroverbindungen, die aber durch Destilliren nicht getrennt werden konnten.

Da sie beinahe die Hälfte des Rohproductes darstellten, so habe ich versucht, sie durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol zu reinigen, aber ohne allen Erfolg, offenbar weil das Gemenge zu viele verschiedene Körper enthält. Aus den schön ausgebildeten gelben Nadeln der verschiedenen Krystallisationen habe ich nur ein farbloses, in Alkohol sehr schwer lösliches Tetrachlornaphtalin durch wiederholtes Umkrystallisiren gewinnen können. Diese Verbindung bildet zusammengefiltzte Nadeln, die den Schmelzp. 194° zeigen. Da die Tetrachlorderivate von Faust und Saame bei 130° und 156—158° schmelzen, so liegt auch hier eine neue Verbindung vor.

Neben dem Tetrachlornaphtalin scheint sich in den in Alkohol schwer löslicheren Antheilen noch ein zweites Trichlornaphtalin zu befinden, denn als die anhängenden Nitroverbindungen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerstört wurden, liessen sich daraus schöne, weiche, ungefärbte, bei ungefähr 136° schmelzende Krystallnadeln erhalten, die aber durch die Analyse als ein mit Tetrachlornaphtalin stark verunreinigtes Trichlornaphtalin erkannt wurden. Ich habe leider nicht genug von dieser Substanz gewonnen, um sie vollends reinigen zu können.

Vielleicht wird es gelingen aus der rückständigen Mischung von Nitrochlornaphtalin durch reducirende Agentien ein reines Amidochlornaphtalin darzustellen. Ich bin in dem Universitätslaboratorium zu Upsala damit beschäftigt, die Derivate des neuen Monochlornaphtalins näher zu studiren.

---

89. A. Oppenheim und H. Precht: Ueber die Bildung von Acetessigäther und Oxyuvitinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXI; vorgetr. von Hrn. Oppenheim.)

Die folgenden Versuche sind durch den Wunsch veranlasst worden, einige Punkte aufzuhellen, welche die Bildung des Acetessigäthers sowohl, wie die der Oxyuvitinsäure noch dunkel erscheinen liessen. Namentlich wünschten wir zu entscheiden: 1) ob die Bildung von Natriumacetessigäther ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht und weshalb; 2) ob die Oxyuvitinsäure aus reinem Natriumacetessigäther gebildet wird, oder ob die Anwesenheit von Natriumalcoholat für ihre Entstehung wesentlich ist.

I.

Für beide Zwecke war es nothwendig, reinen Acetessigäther bequem in grösserer Menge darzustellen. Wir haben für diesen Behuf die von Genther, dem Entdecker der merkwürdigen Verbindung, angegebene Methode (Jenaische Zeitschrift 1866, II, 396) nur dahin

abgeändert, dass wir die Substanz, welche durch Auflösen von Natrium in überschüssigem Essigäther beim Erwärmen entsteht, ohne sie durch Erkalten im festen Zustande zu erhalten, ohne sie durch Waschen mit Aether zu reinigen oder in Wasser zu lösen, warm, also in Essigäther gelöst, mit der berechneten Menge Eisessig vermischten und darauf Wasser zusetzten. Als praktischer noch erwies es sich den abgewogenen Eisessig mit dem vierfachen Volum Wasser zu vermengen und nun das Einwirkungsproduct von einem Gewichtstheil Natrium auf die zehnfache Gewichtsmenge Essigäther (also auf einen grossen Ueberschuss des letzteren) warm hineinzugiessen. Das Gemenge von Essigäther und Acetessigäther schwimmt nun auf der Lösung von essigsaurem Natron, welche sich dabei bildet, obenauf und wird abgehoben und fractionirt. Auf diese Weise gelang es in wenigen Tagen fast zwei Kilo reinen Acetessigäther zu gewinnen, der zwischen 180 und 181^0 überging. Geuther hat als Siedepunkt 180^0.8 gefunden.

Ausserdem erhielten wir die bereits von Geuther angegebenen Destillationsproducte, nämlich unterhalb des Siedepunktes des Acetessigäthers die folgenden, Alcohol, Essigäther, Wasser und etwas überschüssig zugesetzte Essigsäure, und oberhalb desselben etwas Dehydracetsäure, während im Destillationskolben Harz zurückblieb und zwar in um so geringerer Menge, je reiner der angewandte Aether und je weniger concentrirt die angewandte Säure war. Vier Versuche, für welche je 300 bis 450 Gr. Natrium genommen wurden, lieferten jeder etwas mehr als die anderhalbfache Menge des angewandten Natriums an Acetessigäther und ausserdem etwa den vierten Theil des angewandten Natriums an Harz neben sehr wenig Dehydracetsäure.

Die Eigenschaften des Acetessigäthers, namentlich auch seine rothe Farbenreaction auf Eisenchlorid, fanden wir absolut, wie Geuther dieselben angiebt. Um die Grösse seines Molecüls festzustellen ward die Dampfdichte genommen. Der Formel $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 = C_6H_{10}O_3$ entspricht das Moleculargewicht 130, also die Dampfdichte 65.0. Gefunden ward im Hofmann'schen Apparate unter Anwendung von Anilindampf 65.15.

II.

Gewöhnlich beginnt die Einwirkung des Natriums auf Essigäther in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung. Bei Anwendung sehr reinen, trocknen Essigäthers, wie er uns zuweilen aus der Kahlbaum'schen Fabrik geliefert ward, musste von vorn herein erwärmt werden. Fügt man dem Essigäther etwas Phosphorsäureanhydrid hinzu, so hält dasselbe allen Alcohol zurück und man destillirt absoluten Essigäther über, welcher Natrium nur sehr langsam beim Er-

wärmen im Wasserbade und ohne Wasserstoffentwicklung löst. Es ist dies eine bestätigende Wiederholung der Beobachtungen, welche Ladenburg über Essigäther veröffentlicht hat, welchen er mittelst Siliciumchlorids gereinigt hatte (diese Ber. III, 305), sowie derjenigen, welche Löwig und Weidmann bereits 1840 veröffentlicht haben. (Ann. Chem. Pharm. 36, 297.)

Hat die Einwirkung des Natriums auf den reinen Essigäther einmal begonnen, so setzt sie sich nun in beschleunigtem Tempo fort, offenbar weil dabei Natriumäthylat gebildet wird, und dieses auch ohne trocken zu sein, sich mit Essigäther zu Natriumacetessigäther und Alcohol umsetzt (siehe diese Notiz Absatz IV). Aber auch jetzt entweicht kein Wasserstoff.

Um diese Erscheinung zu erklären, nahm Wanklyn (diese Ber. II, 426) zu der Annahme eines hypothetischen Natriumtriacetyls seine Zuflucht, welches bei dieser Reaction vorübergehend entstehen soll. Eine solche unwahrscheinliche Hypothese ist überflüssig. Wir glauben vielmehr in dem folgenden Reactionsschema eine wahrscheinlichere Erklärung zu liefern.

1) $CH_3.CO.OC_2H_5 + Na = NaOC_2H_5 + CH_3\underset{|}{C}O$

2) $CH_3.\underset{|}{C}O + CH_3.CO.OC_2H_5 + Na = \underbrace{CH_2.CO.CHNa.COOC_2H_5}_{\text{Natriumacetessigäther.}} + H_2$

3) $H_2 + Na_2 + CH_3.CO.OC_2H_5 = \underbrace{CH_3CH_2.ONa}_{\text{Natriumäthylat.}} + \underbrace{NaOC_2H_5}_{\text{Natriumäthylat.}}$

In Worten: Es bilden sich zunächst (Gleichung 1 und 2) aus 2 Molecülen Essigäther und zwei Atomen Natrium, ein Molecül Natriumacetessigäther und ein Molecül Natriumalcoholat. Die hierbei freiwerdenden 2 Atome Wasserstoff verwandeln in einem dritten Molecül Essigäther die Acetylgruppe $CH_3.\underset{|}{C}O$ in Oxyäthyl $CH_3.CH_2.O$ — welches mit einem dritten Natriumatom zu Natriumalcoholat zusammentritt, während die freiwerdende Oxäthylgruppe dieses Molecüls Essigäther sich mit einem vierten Natriumatom verbindet. Das Resultat dieser Umsetzung wäre also: dass drei Molecüle Essigäther mit vier Atomen Natrium drei Molecüle Natriumalcoholat und ein Molecül Natrium-acetessigäther bilden:

$$4Na + 3C_2H_3O_2.C_2H_5 = C_2H_3O.CHNa.CO_2C_2H_5 + 3NaOC_2H_5$$

Für diese Auffassung giebt es keine quantitativ-analytischen sondern nur einen quantitativ-synthetischen Beweis, welcher selbstverständlich nicht die Schärfe eines analytischen Beweises haben kann. Vier Atome = 92 Gewichtstheile Natrium sollen ein Molecül = 130 Gewichtheile Acetessigäther oder 1 Gewichtstheil Natrium soll 1.41 Gewichtstheile Acetessigäther bilden.

Gefunden ist in vier verschiedenen Versuchen (siehe oben Absatz I), dass mit 1 Gewichtstheil Natrium 1.5 Gewichtstheile Acetessigäther oder selbst etwas mehr erzielt wird. Das Versuchsresultat kommt also der Theorie äusserst nahe. Dass es die Theorie um etwas übersteigt, rührt offenbar daher, dass (wie weiter unten bewiesen werden wird) Natriumalcoholat mit Essigäther sehr langsam und unvollständig in Alkohol und Natriumacetessigäther übergehen. Die kleine Menge des letzteren, welche so entsteht, tritt also zu der theoretisch vorher gesehenen Menge hinzu.

III.

Um zu entscheiden, ob zur Bildung von Oxyuvitinsäure Natrium-acetessigäther und Chloroform genügen, oder ob die Gegenwart von Natriumalkoholat ausserdem erforderlich ist, wurden 10 Gramm Natrium in einem kleinen Ueberschuss an reinem Acetessigäther, unter Zusatz von Benzol, gelöst. Da sich ergab, dass Chloroform bei der Siedetemperatur des Benzols nicht einwirkt, ward das letztere abdestillirt, der dickflüssige Rückstand in Chloroform gelöst und in zwei Röhren vertheilt, deren eine auf 100°, die andere auf 120° erhitzt ward. In beiden Röhren hatte sich Kochsalz gebildet. Ihr Inhalt ward, getrennt, mit Natronlauge vermengt und darauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es schied sich aus beiden Producten nur etwas Harz, aber keine Spur von Oxyuvitinsäure aus.

Der Versuch ward noch einmal ohne Anwendung von Benzol wiederholt, mit demselben Erfolg.

Jetzt wurden 10 Gramm Natrium in 65 Gramm reinem Acetessigäther und dem dreifachen Volum Benzol gelöst und das Product mit einer Lösung von 5 Gramm Natrium in einem Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt. Das Gemenge ward im offenen Kolben mit Chloroform erhitzt. Es schied sich sofort Kochsalz aus. Verseifung mit Natronlauge und Zusatz von Salzsäure ergab einen reichlichen Niederschlag von Oxyuvitinsäure, im rohen Zustande 5½ Gr., im reinen Zustande 4½ Gr. wiegend. Bei einem zweiten Versuche wurden 32 Gramm reinen Acetessigäthers mit 20 Gramm absolutem Alkohol gemischt und in dem Gemisch 7½ Gr. Natrium gelöst. In ähnlicher Weise behandelt gab es eine Ausbeute von 3.2 Gr. Oxyuvitinsäure. Diese Ausbeute entspricht derjenigen, welche mit Essigäther, Natrium und Chloroform erhalten worden ist. (Oppenheim und Pfaff; diese Ber. Bd. VII, 931).

Hierdurch war bis zur Evidenz die Nothwendigkeit der Anwesenheit des Natriumalkoholats nachgewiesen.

Da sich die zweibasische Oxyuvitinsäure $C_9 H_8 O_5$ auf Kosten von 1 Molecül Chloroform $CH Cl_3$ mit 2 Molecülen Acetessigäther $C_4 H_4 NaO_2 . OC_2 H_5$ bilden muss, so dient also offenbar das Natrium-

alkoholat dazu, um nach theilweiser Einwirkung des Chloroforms in den Rest von 1 Molecül Acetessigäther ein zweites Atom Natrium einzuführen, wodurch das dritte Chloratom des Chloroforms abgespalten werden kann. Diese in der eben citirten Abhandlung bereits als möglich hingestellte Erklärung (diese Ber. VI, 933) ist damit bewiesen.

Was die Einwirkung des Chloroforms auf reinen Natriumacetessigäther anlangt, so beschränkten wir uns jedoch nicht auf den rein negativen Nachweiss, dass dabei keine Oxyuvitinsäure entsteht. Das Verseifungsproduct mit Natronlauge ward in einem ferneren Versuch vielmehr mit Essigsäure übersättigt und mit Bleiacetat vermengt. Der entstehende reichliche Niederschlag ward in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff gemengt. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen eine strahlige, krystallinische, saure, in Wasser leicht lössliche Masse, die mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt und welche den Ausgangspunkt fernerer Untersuchungen bilden wird.

Schon heute lässt sich vermuthen, dass sie das Einwirkungsproduct des Chloroforms auf 3 Molecüle Acetessigäther (also wohl eine neue dreibasische Säure) ist.

IV.

Nach den obigen Versuchen kann die Bildung der Oxyuvintinsäure als Beweis für die Anwesenheit von Natriumacetessigäther und Natriumalkoholat, also gewissermaassen als Reagenz auf die gleichzeitige Anwesenheit beider Substanzen angesehen werden.

Wir benutzten dieselbe um die Umsetzung von Natriumalkoholat und Essigäther einer Controle zu unterwerfen und gleichzeitig zu versuchen, ob Chloroform mit einem Gemenge der letztgenannten Substanzen eine gute Ausbeute an Oxyuvitinsäure liefert.

23 Gramm Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 125 Gr. Essigäther 7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Sie lieferten mit Chloroform in der beschriebenen Weise behandelt 5 Gr. Oxyuvitinsäure. Auf gewöhnlichem Wege hätten 23 Gr. Natrium etwa 12 Gr. Oxyuvitinsäure liefern müssen.

Die Umwandlung, welche Geuther für trocknes Natriumalkoholat und Essigäther bei 130° bewiesen hat (a. a. O. IV, 244), findet also, jedoch langsam, auch mit einer Lösung desselben in Alkohol bei 78° statt.

Zur Darstellung der Oxyuvitinsäure empfiehlt sich diese Methode natürlich nicht. Der Versuch zeigt jedoch, weshalb alkoholhaltiger Essigäther mit grösserer Leichtigkeit in Natriumacetessigäther umgewandelt wird als die reine Substanz.

In der obigen Erklärung der Bildung des Acetessigäthers ist auf die von Frankland und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 145, 78) angenommenen Verbindungen, Natriumessigäther $CH_2Na \cdot COOC_2H_5$,

Dinatriumessigäther nnd Trinatriumessigäther keine Rücksicht genommen. Genther hat die Nichtexistenz der heiden letzteren a. a. O. bereits nachgewiesen. Alle Synthesen lassen sich auch ohne den ersteren dieser Körper erklären, dessen Annahme demnach nicht nur als nnbewiesen, sondern auch als nnnöthig erscheinen muss.

90. A. Oppenheim und H. Precht: Darstellungsmethode und Eigenschaften der Dehydracetsäure.

(Ans dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXII; vorgetrag. von Hrn. Oppenheim).

Aus Natrinmacetessigäther hat Geuther (Jenaische Zeitschrift II, 387 ff.) durch Erhitzen mit Kohlensäureanhydrid oder Salzsäure als Nehenproduct kleine Mengen einer krystallinischen einhasischen Säure erhalten, welche er Dehydracetsänre nannte nnd deren Eigenschaften nnd Zusammensetzung $C_8 H_8 O_4$ er sammt denjenigen mehrerer ihrer Salze mit grosser Schärfe und Genauigkeit festgestellt hat.

Die im vorhergehenden Aufsatz heschriehene Bereitung des Acetessigäthers hat anch nns nur kleine Mengen dieses Körpers in die Hände gegehen, nnd da ihre Constitution nnd ihre Zersetzungen nnd Derivate noch nnbekannt sind, suchten wir zunächst nach Mitteln, nm grössere Mengen derselhen zu erwerhen.

Die schon von Geuther ausgesprochene Vermuthnng, dass die Erwärmnng des Natrinmacetessigäthers allein Dehydracetsänre liefert führte uns dazu, Acetessigäther in offenen Gefässen mit Rückflnsskühler anf ihren Siedepnnkt oder in zugeschmolzenen Röhren darüber hinaus zu erhitzen. In ersterem Falle gewannen wir durch Fractionirnng aus 500 Gr. Aether nach zehntägigem Erhitzen nnr 16 Gr. Dehydracetsäure und auch im zweiten Falle war die Ansbeute nicht günstiger.

Rein empirisch aufgefasst, hesteht der Uehergang des Acetessigäthers in Dehydracetsäure darin, dass 2 Molecüle des ersteren 2 Molecüle Alkohol ahgeben:

$$\underset{\text{Acetessigäther.}}{2\, C_6 H_{10} O_3} \;-\; \underset{\text{Alkohol.}}{2\, C_2 H_6 O} \;=\; \underset{\text{Dehydracetsäure.}}{C_8 H_8 O_4}$$

Wir versnchten deshalh nach Grove's Methode (diese Ber. VII, 241) durch Zufügen von Chlorzink und Einleiten von Salzsäuregas, diese Abspaltung zu heschlennigen. Allerdings hildeten sich so grosse Mengen von Chloräthyl; doch lieferte der stark gefärhte Rückstand beim Fractioniren nicht die gewünschte Verhindnng.

In der That ist anch die Entstehnng der Dehydracetsänre keine so einfache Umsetznng, wie die obige Gleichnng sie darstellt. Viel-

mehr treten beim Erhitzen des Acetessigäthers neben Dehydracetsäure und Alkohol beträchtliche Mengen von Aceton auf.

Wir fanden endlich ein Mittel zu ihrer Bereitung in einer Methode, welche der synthetischen Chemie schon vielerlei Dienste geleitet hat, ohne dass die dabei auftretenden Processe immer klar von Augen liegen; wir meinen die Anwendung der Hitze auf die Dämpfe von Verbindungen, durch Hindurchleiten durch erhitzte mit Bimmstein gefüllte eiserne Röhren. Diesem Einfluss unterwarfen wir den Acetessigäther. An das Eisenrohr schloss sich eine Woulfe'sche Flasche, welche die übergehende Substanz grössten Theils aufnahm; an diese ein Liebig'scher Kühler mit einer in Wasser getauchten Vorlage.

Eine Reihe von Versuchen führte dahin, als passendste Zersetzungswärme eine eben unterhalb der dunklen Rothgluth liegende Temperatur zu wählen. Die Woulfe'sche Flasche nahm die unzersetzt übergehende Flüssigkeit, Aceton, Alkohol und Dehydracetsäure in solcher Menge auf, dass ihr Inhalt grösstentheils erstarrte. Ein Theil der schwer flüchtigen Säure setzte sich, durch die Dämpfe fortgerissen, im Kühler und der Vorlage ab. Endlich erstarrte auch der Rückstand im Destillationskolben. Die Säure ward aus heissem Wasser umkrystallisirt. 900 Gr. Acetessigäther (zwischen 170 und 185° siedend) lieferten so: zunächst 120 Gr. reine Säure und 230 Gr. unzersetzten Aether, welcher bei weiterem Durchleiten durch das Rohr fernere 51 Gr. Säure lieferte. Der Rückstand im Kolben enthielt 29 Gr. Dehydracetsäure, während im Kühler und Vorlage 12 Gr. angesammelt waren. Im Ganzen lieferten 900 Gr. Aether also 212 Gr. oder 23.5 pCt. reine Dehydracetsäure.

Die Zusammensetzung und das Moleculargewicht der Substanz controllirten wir durch Analyse ihres Silbersalzes (aus dem Barytsalz gefällt).

Der Methyläther ward aus dem Silbersalze dargestellt; er bildet gelbe, vierseitige Prismen, die bei 91° schmelzen. Die Eigenschaften der Säure fanden wir völlig im Einklang mit Geuther's Angaben: ihren Schmelzpunkt bei 108.5° (Geuther 108.6°—109°), ihren Siedepunkt etwa bei 269° (Geuther 269.5°). Sie siedet unter theilweiser Verkohlung, so dass ihre Dampfdichte nicht genommen werden konnte. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbe, im concentrirten Zustande orangerothe Farbenreaction, die bisher nicht beschrieben worden ist.

Concentrirten Säuren gegenüber fanden wir sie äusserst stabil. Aus kochender concentrirter Salzsäure krystallisirt sie unverändert aus. Concentrirte Schwefelsäure, bis nahe zum Sieden und zur beginnenden Entwicklung von schwefliger Säure mit Dehydracetsäure erhitzt, löst dieselbe und giebt sie beim Schütteln mit Aether unverändert an denselben ab; ja selbst concentrirte Salpetersäure löst sie

beim Kochen und scheidet sie beim Erkalten ohne Veränderung wieder aus.

Dagegen wird sie durch Alkalien sehr leicht zerstört. Mit einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge erwärmt, schäumt sie auf, so dass der Kolbeninhalt leicht übersteigt. Es beruht dies auf einer plötzlichen Bildung grosser Mengen von Aceton. Im Rückstande findet sich neben überschüssigem Aetznatron, Natriumcarbonat und Acetat.

Die Zersetzung, welche auf Wasseraufnahme beruht, verläuft offenbar nach dem Schema:

$$\underset{\text{Dehydracetsäure.}}{C_8H_8O_4} + 3H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{2C_2H_4O_2} + \underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O} + CO_2.$$

Dreissig Gramm Dehydracetsäure gaben uns 5 Gramm reines Aceton vom Siedepunkt 58°. Der Gleichung nach hätten sie 6.1 Grm. geben sollen.

Mit Barytwasser oder Kalkwasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160° 8 Stunden lang erhitzt, zeigt die Dehydracetsäure zum grossen Theil eine ähnliche Zersetzung. Ein Theil entgeht derselben und ein anderer, sehr kleiner, Theil tritt in eine verschiedene Reaction ein.

Der Röhreninhalt giebt an Aether oder nach dem Eindampfen zur Trockne auch an Benzol nämlich eine kleine Menge einer in Wasser löslichen, krystallisirbaren, süss schmeckenden Substanz ab, welche mit Eisenchlorid eine violettrothe, mit Ammoniak und Luft eine schwach violette Farbe giebt. Es sind das Reactionen, welche bekanntlich denen des Orcins sehr ähnlich sind; und einem orcinähnlichen Körper hofften wir nach der schon früher ausgesprochenen Ansicht über die Dehydracetsäure = $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$ (Oppenheim und Pfaff, diese Berichte VII, S. 931) zu begegnen. Leider ist die bisher erlangte Ausbeute, da viele Röhren beim Erhitzen sprangen, zu gering, um die Natur des Körpers mit Sicherheit festzustellen. Wir hoffen, durch ein weiteres Studium der Reactionen der Dehydracetsäure zur näheren Kenntniss derselben zu gelangen.

---

91. A. Oppenheim und H. Precht: Ueber die Zersetzung des Essigäthers durch Wärme.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXIII; vorgetr. von Hrn. Oppenheim.)

Die oben beschriebene Bildungsweise der Dehydracetsäure führte uns zu Versuchen, den Essigäther selbst der Zersetzung durch Wärme zu unterwerfen, um zu erfahren, ob er nicht dabei vielleicht in Acetessigäther und weiter in Dehydracetsäure übergehen könne. Von beiden Körpern bildet sich jedoch dabei keine Spur.

Durch eine etwas weniger als zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre geleitet, zerfällt der Essigäther vielmehr ziemlich glatt in Essigsäure, welche sich in der Woulfe'schen Flasche ansammelte, und in Aethylengas, welches in Brom geleitet ward.

$$C_2H_3O . OC_2H_5 = C_2H_4O_2 + C_2H_4.$$

Das Bromid ging fast vollständig zwischen 128 und 130° über und erstarrte bei 0° zu einer Krystallmasse, die bei 8—9° schmolz. Es zeigte also Eigenschaften, die über seine Natur keinen Zweifel liessen. 70 Gramm Essigäther lieferten mehr als 38 Gramm reines Aethylenbromid.

Ward die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth gesteigert, so traten ausserdem auf: Aceton, Kohlensäureanhydrid und ein brennbares, durch Brom nicht absorbirbares Gas, offenbar Methan. Bei dieser Temperatur zerfällt also die frei werdende Essigsäure weiter im Sinne der Gleichungen:

$$CH_3 . COOH = CH_4 + CO_2$$

und $$2CH_3 . COOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

---

92. O. Emmerling und A. Oppenheim: Eine neue Hydrooxybenzoësäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXIV; vorgetragen von Hrn. Oppenheim.)

Aromatische Säuren, welche Wasserstoff aufnehmen und also doppelte Bindungen im Benzolkern gelöst enthalten, kennen wir bisher nur in kleiner Anzahl. Die meisten derselben sind durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die wasserstoffärmeren Säuren erhalten worden.

Auf ungewöhnlichem Wege bei der trocknen Destillation der Weinsäure haben Wislicenus und Stadnicki[1]) eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_8O_3$ dem Schmelzpunkt 134° erhalten, der sie den Namen Pyrotritarsäure gegeben haben, eine Säure also, die zwei Wasserstoffe mehr enthält, als die Oxybenzoësäuren; und neuerdings hat Böttinger[2]) eine Säure von derselben Zusammensetzung und fast demselben Schmelzpunkt (133°), durch Behandeln von Brenztraubensäure mit Baryt erhalten und unter dem Namen Uvinsäure beschrieben. Die Entstehung und die Schmelzpunkte können zu der Vermuthung führen, dass diese Substanzen identisch sind.

Eine Säure von derselben Zusammensetzung aber wesentlich anderen Eigenschaften haben wir durch Oxydation der Oxyuvitinsäure

[1]) Wislicenus u. Stadnicki, Ann. Chem. Pharm. 146, S. 306.
[2]) Böttinger, ebenda 172, S. 239.

erhalten, und zwar führte die Anwendung von chromsaurem Kalinm und Schwefelsäure nnd von übermangansanrem Kalium zu demselben Resultat.

Wir gingen von dem Wnnsche nnd der Voranssetznng ans, dass die Oxynvitinsänre in eine Oxytrimesinsänre übergehen werde, wie es den Formeln

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\CH_3\\COOH\\COOH\end{array}\right. \quad \text{nnd} \quad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\COOH\\COOH\end{array}\right.$$

Oxyuvitinsäure — Oxytrimesinsäure

entsprechen würde. Die Reaction verläuft jedoch in anderem Sinne. Chromsäure giebt eine äusserst geringe Ausbente der nenen Snbstanz. Eine bessere Ansbeute (etwa 10 pCt. der angewandten Oxyuvitinsäure) erhält man bei Anwendnng von etwas mehr als der berechneten Menge K_2MnO_4 gelöst in 40 bis 60 Theilen Wasser, während die Oxynvitinsänre in koblensaurem Natron gelöst hinzugefügt wird. Die Oxydation findet bereits in der Kälte statt; dnrch knrzes, sehr gelindes Erwärmen wird sie vollendet. Da die nene Sänre, welche dnrch Salzsänre oder Schwefelsänre (aber nicht durch Essigsänre) gefällt werden kann, in heissem Wasser löslichet ist als die Oxyuvitinsänre nnd mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt, ist es leicht sie durch Umkrystallisiren ans Wasser rein zu erhalten nnd ihre Reinheit zu constatiren. Sie krystallisirt in dünnen, farblosen Nadeln. Ihr Schmelzpnnkt liegt bei 274° 5 (corrigirt; gefnnden 273°). Bei stärkerem Erhitzen geht sie zum geringsten Theile unverändert über, sondern giebt ein klebriges Destillat. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine gelbe Fällung.

Die Analyse ergab sofort, dass sie nicht nur viel mehr Kohlenstoff enthält, als einer Oxytrimesinsänre, sondern selbst als der Oxynvitinsäure entspricht. Es hatte sich also Kohlensäure abgespalten und der nächstliegende Schluss war, dass sich eine der drei Oxybenzoësäuren gebildet habe. Mit dieser Voranssetzung stehen auch die Kohlenstoffbestimmungen nnd die Metallbestimmungen ihres Kalk- und Silbersalzes einigermaassen im Einklange. Dagegen lassen die mit aller Schärfe ausgeführten Wasserstoffbestimmungen, ebenso wie die weiter unten folgenden Gründe diese Annahme absolut nicht zu. Wir behalten einer ausführlichen Mittheilung vor, die vollständigen Analysen der Salze anzuführen und beschränken uns hier darauf, drei Kohlenwasserstoffbestimmnngen mitzutheilen, welche, wie man sehen wird, auf die Formel einer Hydrooxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ mit Nothwendigkeit hinführen. Die Substanz der ersten Analyse ist mit Chromsänre, die der beiden anderen sind mit übermangansaurem Kali erhalten worden.

	Versuch			Theorie	
	1.	2.	3.	$C_7 H_8 O_3$	$C_7 H_6 O_3$
C	59.61	59.31	59.56	60.00	60.09
H	6.09	6.16	6.01	5.71	4.35

Das Kalksalz krystallisirt in wenig gefärbten kleinen Nadeln und enthält zwei Moleküle Krystallwasser, das bei 160° fortgeht. Seine (vollständige) Analyse entspricht genau der Formel

$$(C_7 H_7 O_3)_2 Ca + 2 H_2 O.$$

Das Silbersalz $C_7 H_7 Ag O_3$, durch Fällung aus dem Kalksalz erhalten, ist wasserfrei und nicht ganz unlöslich in Wasser.

Von der Paraoxybenzoësäure, mit welcher die Eisenreaction dieser Säure übereinstimmt, unterscheidet sie sich durch ihren um 64.5° höheren Schmelzpunkt, sowie dadurch, dass sie weder selbst beim Erhitzen, noch dass ihr Kalksalz beim Erhitzen mit Kalk Phenol liefert.

Ihre Natur wird endlich durch folgende Beobachtung ausser Frage gestellt. Sie theilt mit der Uvinsäure das von Böttinger (a. a. O.) mitgetheilte Verhalten, beim Schmelzen mit Kali einfach Wasser abzuspalten und in Benzoësäure überzugehen:

$$C_7 H_8 O_3 = C_7 H_6 O_2 + H_2 O.$$

Die Kalischmelze ward mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Aus dem Destillat nahm Aether Benzoësäure auf, die an ihrem charakteristischen Schmelzpunkte (gefunden 119°) und ihrer Eisenreaction nicht nur, sondern auch durch Darstellung ihres Silbersalzes und eine der Theorie fast absolut entsprechende Silberbestimmung erkannt ward.

Wir haben uns bisher vergebens bemüht, in den Nebenprodukten der Oxydation der Oxyuvitinsäure eine Erklärung für den auffallenden Verlauf derselben zu finden. In der Mutterlauge haben wir nur Kohlensäure und wenig Oxalsäure; in dem Destillat der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit nur Essigsäure (durch Analyse des Silbersalzes) nachweisen können. Die Hydrooxybenzoësäure theilt also mit ihren Isomeren dio Dunkelheit ihrer Entstehung. Wenn man etwa glauben wollte, dass die Oxyuvitinsäure selbst, aus welcher sie hervorgeht, zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als bisher in derselben angenommen werden, so würde man nicht nur mit den Analysen derselben und mit ihrer Bildung, sondern vor Allem auch mit ihrer leichten Zerlegung in Kohlensäure und Kresol in Widerspruch gerathen. Eine solche Annahme würde also die Thatsachen eher verdunkeln, als erhellen können.

Augenblicklich sind wir damit beschäftigt, durch das Studium der Einwirkung der Salpetersäure auf Oxyuvitinsäure, die Kenntniss ihrer Oxydationsprodukte zu vervollständigen.

93. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber Chrysamminsäure und Chrysazin. (Schluss.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der in diesen Berichten (1875, 1643) veröffentlichten gleichnamigen Abhandlung haben wir gezeigt, dass die Chrysamminsäure sich vom Chrysazin ableitet, und haben zum Schluss, weitere Untersuchung vorbehaltend, darauf hingedeutet, dass das directe Nitrirungsprodukt des Chrysazins, nicht aber das der Chrysophansäure Chrysamminsäure sei. Die vergleichende, jetzt beendete Untersuchung der drei Säuren und ihrer Salze, über die wir im Nachfolgenden berichten, hat durchaus unsere damalige Anschauung bestätigt.

Chrysamminsäure aus Aloë. Diese Säure, welche bisher nur in kleinen, goldglänzenden Schuppen erhalten worden ist, gelingt es in allerdings kleinen, aber schön spiegelnden, messbaren, derben Krystallen zu erhalten, wenn man sie aus ihrer heissen Auflösung in abgeblasener, rauchender Salpetersäure langsam krystallisiren lässt.

Tetranitrochrysazin $C_{14} H_4 (NO_2)_4 O_4$ (gef. 13.89 pCt. N, ber. 13.33 pCt. N) wird genau in denselben Formen erhalten wie die Chrysamminsäure.

Tetranitrochrysophansäure $C_{15} H_6 (NO_2)_4 O_4$ (gef. 42.36 und 42.30 pCt. C, 1.66 und 1.76 pCt. H, 13.23 pCt. N; ber. 41.4 pCt. C, 1.4 pCt. H und 12.9 pCt. N) erhielten wir niemals in derben Krystallen. Aus Salpetersäure oder aus Eisessig krystallisirt bildet sie kleine, goldglänzende Blättchen.

Ueber das krystallographische und optische Verhalten der Chrysamminsäure und des Nitrochrysazins, welches Hr. Dr. J. Hirschwald freundlichst untersucht hat, macht uns Derselbe folgende Mittheilung, aus der die absolute Identität beider Verbindungen hervorgeht:

„1. Chrysamminsäure.

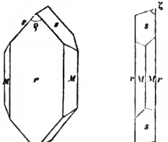
Krystallsystem: Klinorhombisch

$a : b : c = 1 : 0.90839 : 1.8363$

$C = 74^{0}$.

Combination: ∞P (M), $\infty P \infty$ (r), $P \infty$ (s)

Ausbildung: Kurz prismatisch.



Die Krystalle sind sehr präcise gebildet und gestatten eine zuverlässige Messnng mittelst des Mikroskops. Die erhaltenen Werthe sind, wie die Controllmessnng der ebenen Winkel ergiebt, innerhalb der Grenzen von $\frac{1}{2}^0$ genau

	Gemessen.		Berechnet.
M : M (über r)	= 53° 55′	Mittelwerthe aus 4 Messungen an verschiedenen Krystallen.	54° 28′
M : M (anliegend) . . .	= 125° 32′		—
$< \varrho$ ebener Winkel gebildet durch s/r : s/r	= 84° 30′		—
$< \zeta$ Neignng der Kante s/s I r	= 74°		—

	Berechnet.
s : s	86° 45′ 26″
s : r	100° 48′ 58″

2. Tetranitrochrysazin.

Krystallsystem: Klinorhombisch.

Combination: ∞P (M), $\infty P \infty$ (r), $P\infty$ (s).

Ausbildung: Kurz prismatisch.

M : M (über r)	= 53° 30′	Mittelwerth aus 3 Messungen an verschiedenen Krystallen.
M : M (anliegend)	= 125° 8′	
$< \varrho$ (wie oben)	= 84° 40′	
$< \zeta$ (- -)	= 74° 8′	

Die Krystalle des Tetranitrochrysacin stimmen daher mit denen der Chrysamminsäure sowohl goniometrisch als auch bezüglich ihrer habituellen Entwickelung völlig überein. Auch die sehr charakteristischen optischen Eigenschaften, ähnlich denen, wie sie Brewster vom chrysamminsauren Kalium beschrieben hat[1]), sind an beiden Substanzen durchaus identisch. Im durchfallenden Licht sind die Krystalle goldgelb, welche Farbe durch das Dichroskop in röthlichbraun und gelbgrün zerlegt wird. Dagegen ist das reflectirte Licht glänzend bläulichweiss und erweist sich aus zwei rechtwinklig polarisirten Strahlen bestehend, von denen der eine, in der Reflexionsebene polarisirte, bei wechselnder Incidenz stetig bläulichweiss erscheiut, während der andere hierbei seine Farbe in gelb, gelbroth, röthlichblau bis violett umändert. Hiermit in Zusammenhang dürfte auch der polychrome Charakter stehen, welchen die Krystalle bei stärkerer Vergrösserung, in gewöhnlichem Lichte erkennen lassen. Während die Hauptfarbe goldgelb ist, sind einzelne Stellen des Krystalls grüngelb, grün, blaugrün, rothgelb bis braunroth gefärbt, eine Erscheinung, welche in einer Combination der durchgehenden mit den im Innern des Krystalls reflectirten Lichtstrahlen ihre Erkläruug findet.

[1]) Pogg. Annal. Bd. 69, 552.

Die Beobachtung Haidinger's[1]), nach welcher das chrysamminsaure Kalium, wenn es in dünnen Plättchen nach ein und derselben Richtung auf Glas gestrichen wird, sehr prägnante Verschiedenheiten in der Natur des reflectirten Lichtes erkennen lässt, je nachdem die Reflexionsebene parallel der Strichrichtung oder rechtwinklig zu derselben ist, gilt genau in derselben Weise auch für das nitrochrysazinsaure Kalium."

Wir haben viele der bekannten Salze der Chrysamminsäure mit denen des Nitrochrysazins und der Nitrochrysophansäure direct qualitativ verglichen. Sie wurden durch Kochen der Säuren mit den betreffenden essigsauren Salzen und Umkrystallisiren der Niederschläge dargestellt.

Bei allen waren die der beiden erstgenannten Säuren gleich und von denen der Nitrochrysophansäure mehr oder minder verschieden. Die Letzteren sind löslicher, selten krystallisirt und wie die Analyse zeigte, meist nicht ganz rein erhalten worden. Folgende quantitative Bestimmungen wurden ausgeführt:

Nitrochrysazinkalium $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2$ (gef. 15.51 pCt. K, ber. 15.73 pCt. K). Metallglänzende, schwer lösliche Nadeln. Nach mehrtägigem Liegen im Exsiccator wasserfrei. Chrysamminsaures Kali soll dagegen nach Mulder 3 Mol. Wasser enthalten. Es war jedoch ebenfalls nach 5tägigem Verweilen ein Exsiccator wasserfrei, ohne dass sich der Metallglanz der Krystalle geändert hätte. Das beim Trocknen fortgehende Wasser ist daher wohl kein Krystallwasser, jedoch halten die Salze der Chrysamminsäure hartnäckig Feuchtigkeit fest.

Nitrochrysophansaures Kali bei 120° getrocknet

$$C_{15}H_4(NO_2)_4O_4K_2$$

(gef. 14.56 pCt. K, ber. 15.09 pCt.) rothe, dünne, gallertartig ausgeschiedenen Nadeln, in Salzlösungen schwer, in reinem Wasser stark löslich.

Nitrochrysazinkalcium $C_{14}H_2(NO_2)^4O_4Ca$ bei 125° (etwas zu niedrig) getrocknet (gef. 8.07 pCt. Ca, ber. 8.73 pCt.). Goldglänzende Nadeln.

Nitrochrysophansaurer Kalk $C_{15}H_4(NO_2)_4O_4Ca$ bei 125° getrocknet (gef. 8.01 pCt. Ca, ber. 8.47 pCt.). Fadenförmige, undeutliche, gallertartig ausgeschiedene, nicht metallglänzende Nadeln.

Nitrochrysazinmagnesium $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 5H_2O$. Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 160° 16.5 pCt. H_2O (ber. 16.91 pCt.). Die wasserfreie Verbindung enthielt 5.24 pCt. Mg (ber. 5.42 pCt.). Prachtvolle, rothgoldglänzende Krystalle; beim Trocknen

[1]) Pogg. Annal. Bd. 81, 572.

goldig braun; beim Betupfen mit Wasser oder Anhauchen nehmen sie durch Wasseraufnahme die ursprüngliche Farbe wieder an. Mulder giebt für chrysamminsaure Magnesia 6 H_2O an. Offenbar hat er nicht ganz lufttrockene Substanz untersucht; wir fanden auch bei der chrysamminsauren Magnesia 5 Mol. H_2O (gef. 17.01 pCt. H_2O, ber. 16.91 pCt. und 5.43 Mg ber. 5.42 pCt.).

Nitrochrysophansaure Magnesia bei 160° getrocknet

$C_{15}H_4(NO_2)_4O_4Mg$

gef. 5.20 pCt. Mg, ber. 5.26 pCt.). Rothes, schwer lösliches Pulver.

Nitrochrysazinbarium $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4Ba$ bei 160°. Wir fanden stets etwas zu wenig Ba (gef. 23.8 und 23.4 pCt., ber. 24.6 pCt.). Für das entsprechende Salz der Nitrochrysophansäure erhielten wir noch ungenügendere Zahlen. Wir glaubten aber wegen des hinreichend geführten Nachweises, dass Nitrochrysazin und Nitrochrysophansäure verschieden sind, von einer weiteren Untersuchung der Salze der letzteren absehen zu dürfen.

Unsere weitere Untersuchung des Chrysazins hat ergeben, dass das Oxychrysazin weder mit dem Purpurin, noch mit dem Isopurpurin identisch, sondern mit beiden isomer, also das dritte [1]) bekannte Trioxyanthrachinon ist. Wir haben auch hier zunächst die Acetylverbindungen, welche mit Essigsäureanhydrid bei 170° erhalten werden, verglichen.

Triacetylpurpurin $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 190—193° (gef. 63.03 pCt. C, 4.03 pCt. H, berechnet 62.83 pCt. C, 3.67 pCt. H).

Triacetyloxychrysacin $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 192—193° (gef. 63.20 pCt. C, 3.86 pCt. H).

Triacetylisopurpurin schmilzt nach Perkin bei 220—222°.

Hiernach könnte Oxychrysazin nur noch mit Purpurin identisch sein. Beide unterscheiden sich jedoch sofort durch die Farbe ihrer Alkalilösungen (Purpurin roth, Oxychrysazin blau) und durch die optischen Eigenschaften, an denen sich das Purpurin leicht erkennen lässt. Dasselbe zeigt, wie bekannt, im Spectroskop sehr charakteristische Absorptionsstreifen sowohl in alkalischer, als in seiner stark fluorescirenden Alaunlösung, welche bei Anwendung von Oxychrysazin nicht auftreten.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

[1]) In die Berechnung der Zahl theoretisch möglicher Bioxyanthrachinone (siehe unsere vorige Notiz über Chrysazin S. 1647) hat sich leider ein Fehler eingeschlichen, insofern es vier in einem Kern hydroxylirte, im Ganzen also 10 isomere Bioxyanthrachinone geben kann.

---

94. C. Liebermann und W. Hammerschlag: Ueber α, β-Binitronaphtalin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Nachdem durch Arbeiten, welche der Eine von uns zum Theil in Gemeinschaft mit Dittler[1]) ausgeführt hat, direkter als früher bewiesen worden, dass in dem Binitronaphtol von Martins die beiden Nitrogruppen eine α- und eine β-Stellung desselben Kerns einnehmen, ist es uns jetzt geglückt, das so charakterisirte zu Grunde liegende Binitronaphtalin zu erhalten. Der Weg dazu ist folgender: Acetnaphtalid in eisessigsaurer Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Gasentwicklung mit dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure behandelt, giebt das schon von Rother[2]) beobachtete Binitroacetnaphtalid $C_{10}H_5(NO_2)_2 . NH(C_2H_3O)$, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein und wie die gebrochene Krystallisation zeigte, einheitlich erhalten wird. Es krystallisirt in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 247° (gef. 15.86 und 15.50 pCt. N ber. 15.16 pCt.) und giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° ein in citronengelben Nadeln krystallisirendes Binitronaphtylamin $C_{10}H_5(NO_2)_2 . NH_2$ (gef. 18.05 pCt. N, ber. 18.02 pCt. N), vom Schmelzpunkt 235°.

Wird eine dieser Verbindungen mit Natronlauge gekocht, so geht sie unter Ammoniakentwicklung in Binitronaphtol (Gef. 12.75 pCt. N, ber. 11.96 pCt.) über. Dasselbe stimmt in seinem Schmelzpunkt (138°), und dem äusseren Verhalten der Säure und ihres Natron-, Kalk- und Barytsalzes mit den direkt verglichenen des länger bekannten Binitronaphtols überein. Das bei 130° getrocknete Kalksalz gab 7.77 pCt. Ca (ber. 7.75 pCt.).

Zur Gewinnung des zu Grunde liegenden Binitronaphtalins wird das oben beschriebene Binitronaphtylamin in conc. Schwefelsäure gelöst, und die Lösung so weit mit Wasser versetzt, bis das Ganze einen halbflüssigen Brei bildet. Nachdem unter guter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet worden, wird die Masse in Alkohol eingetragen; hierbei bewirkt die Reactionstemperatur die Zersetzung der Diazoverbindung. Die mit Wasser ausgefällte Masse wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, welche etwa noch vorhandenes Binitronaphtylamin zu dem entsprechenden Naphtol zersetzt, das in der alkalischen Flüssigkeit sich löst. Der Rückstand wird unter Anwendung von Thierkohle mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die indifferente Verbindung zeigt die Zusammensetzung des Binitronaphtalins (gef. 13.06 pCt. N, 54.56 pCt. C und 2.85 pCt. H;

[1]) Diese Ber. VI, 945; VII, 240 und VIII, 689.
[2]) Diese Ber. IV, 850.

ber. 55.03 pCt. C, 2.75 pCt. H und 12.84 pCt. N) und krystallisirt aus Alkohol in hübschen weissen bis gelblichen Nadeln. Sie sublimirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 144° und ist daher von den beiden bis jetzt bekannten Binitronaphtalinen verschieden, welche bei resp. 170° und 214° schmelzen.

Die angeführten Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Binitroacetnaphtalid.}}{C_{10}H_5(NO_2)_2NH.(C_2H_3O)} + NH_3 = C_2H_3(NH_4)O_2 + \underset{\text{Binitronaphtylamin.}}{C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2}$$

$$C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2 + KOH = NH_3 + \underset{\text{Binitronaphtolkalium.}}{C_{10}H_5(NO_2)_2.OK}$$

$$C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2 + NO_2H + H_2 = N_2 + 2H_2O + \underset{\text{Binitronaphtalin.}}{C_{10}H_6(NO_2)_2}$$

Nur die letzte Reaction liefert, wie es bei den durch die Diazoverbindung hindurchgehenden meist der Fall ist, eine mangelhafte Ausbeute. Da das so erhaltene Binitronaphtalin aus demselben Binitronaphtylamin durch Eliminirung der Amidgruppe entsteht, welches beim Austausch der Amidgruppe gegen Hydroxyl Binitronaphtol (138° Schmelzp.) liefert, so müssen in diesen drei Verbindungen die beiden Nitrogruppen dieselbe Stellung besitzen, und in Folge des für das Binitronaphtol geführten Nachweises, die Nitrogruppen des Binitronaphtalins die Stellung α und β in demselben Kern einnehmen [1]).

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

---

95. C. Liebermann: Vorläufige Mittheilung: Ueber Pittakal.

Das Pittakal, welches vor 40 Jahren Reichenbach [2]) aus dem Buchenholztheer darstellte, ist bekanntlich, zum Theil durch Reichenbach's Schuld, der eine genauere Darstellungsweise nicht angegeben hat, seither von keinem Chemiker wieder beobachtet worden. Vor einiger Zeit machte mich nun Herr Fabrikbesitzer Grätzel in Hannover auf die einschlägige von Reichenbach angegebene blaue Reaction aufmerksam, welche die hochsiedenden Fractionen des Holztheers mit Barythydrat geben. Zugleich theilte er mir mit, dass es ihm gelungen sei, durch eine eigenthümlich geleitete, und später von ihm mitzutheilende, Oxydation daraus eine Farbsubstanz zu gewinnen, deren Untersuchung durch mich ihm erwünscht sei.

[1]) Das Binitronaphtalin α, β, welches mehrfaches Interesse besitzt, soll in meinem Laboratorium weiter untersucht werden. Liebermann.

[2]) Berzelius' Jahresber. 14, 358.

Die in Folge dessen zu verschiedenen Zeiten mir von Herrn Grätzel übergebenen braunen erdigen Massen lösten sich theilweise mit blauer Farbe in Alkali, enthielten aber immer nur wenige Procent Farbstoff. Zur Isolirung des Letzteren bin ich schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Die braune Masse wird heiss mit verdünnter Essigsäure digerirt, die Lösung filtrirt und das braungelbe Filtrat mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss versetzt. Der hierbei als blauer Bleilack ausfallende Farbstoff wird auf dem Faltenfilter gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Mit dem Schwefelblei bleibt nun beim Filtriren der grösste Theil des Farbstoffs auf dem Filter zurück. Ein andrer Theil befindet sich in der Lösung und den Waschwassern und muss für sich weiter verarbeitet werden.

Das mit Wasser gewaschene Schwefelblei wird warm mit Alkohol extrahirt, das dunkelbraune Filtrat, welches beim Erkalten etwas krystallisirten Schwefel abscheidet, von Neuem filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Der braune bis dunkelgelbgrüne Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Alkohol abgespült. Der Haupttheil des Farbstoffs bleibt nun als rein orangerothes mikrokrystallinisches Pulver zurück, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in orange Nadeln erhalten wird. Nur so gelang es, den hartnäckig unorganische Substanz zurückhaltenden Farbstoff vollkommen aschefrei zu erhalten.

Die alkoholischen Waschflüssigkeiten vom Farbstoff und das wässerige Filtrat der Schwefelbleifällung enthalten noch beträchtliche Mengen Farbstoff, der aber durch Säuren (Schwefel- und Oxalsäure, die als Bleisalze mit dem Bleilack gefällt, und durch den Schwefelwasserstoff wieder frei geworden waren), verunreinigt und dadurch auch in Wasser löslich geworden ist. Diese Flüssigkeiten werden auf ein kleines Volumen abgedampft, mit etwas Kalkmilch versetzt, mit Essigsäure sauer gemacht und nach dem Aufkochen und Wiedererkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder mit Bleiessig gefällt und weiter wie oben behandelt.

Der Farbstoff ist in Alkohol und Essigsäure leicht mit brauner Farbe löslich; nach dem Abdampfen wird jedoch der reine Farbstoff in Alkohol schwerlöslich. Alkalien lösen ihn purpurn, Ammoniak blau; mit fortschreitender Kohlensäureanziehung, schneller bei Zusatz von Salzlösungen oder beim Einleiten von Kohlensäure, findet die Fällung blauer Salze statt, die aber in reinem Wasser wieder löslich sind. Geschieht die Fällung sehr langsam, so findet sie von der Oberfläche aus in Häuten statt, die einen charakteristischen prachtvollen Goldglanz zeigen. In alkalischen Mitteln geben Kalk-, Magnesia-, Baryt-, Zinnsalze blaue, oft prächtig goldglänzende Niederschläge, von denen die beiden ersteren in reinem Wasser löslich sind. Blei-

zucker fällt auch aus essigsauren Lösungen. Salzsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe; die gleichgefärbte Lösung in conc. Schwefelsäure geht beim Erwärmen in reines Königsblau über. Diese Reaction kann zur Erkennung des Farbstoffs dienen. — Sehr merkwürdig ist das Verhalten des reinen orange Farbstoffs beim Befeuchten mit starken Mineralsäuren. Er wird dabei sofort tief dunkel und goldglänzend. Wahrscheinlich bildet sich dabei eine lose Verbindung mit Säure, ähnlich denen des Purpurogallins [1]) und des Aurins [2]); beim Erwärmen wird der orange Farbstoff zum Theil wieder zurückgebildet. In saurer Lösung färbt der Farbstoff thierische Faser orange, in ammoniakalischer, namentlich bei Gegenwart von Zinnbeize blauviolett.

Obwohl beim Lösen des rohen Farbstoffs in Alkali ein sehr deutlicher Geruch nach Chinolin auftritt, ist der reine Farbstoff doch stickstofffrei. Drei aus ganz verschiedenem Rohmaterial und von verschiedener Reinigung herrührende Proben des orange Farbstoffs ergaben übereinstimmend: 63.6 pCt. C und 5.6 pCt. H (gef. 63.58 pCt.; 63.56 pCt. und 63.60 pCt. C und 5.78 pCt.; 5.62 pCt. und 5.59 pCt H).

Eine Formel soll aus diesen Zahlen erst berechnet werden, wenn weitere, zum Theil schon in Betracht gezogene, Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution vorliegen.

Der orange Farbstoff ist nicht Reichenbach's Pittakall, steht aber zu diesem in der nächsten Beziehung. Reichenbach giebt vom Pittakall im Wesentlichen folgende Schilderung. „Aus seinen Auflösungen, gefällt oder durch Abdunstung erhalten vereinigt es sich zu einer dunkelblauen, spröden und abfärbenden Masse, die, wie andre dunkelblaue Farben, kupferrothen Strich annimmt. Ist das Pittakall gut gereinigt, so geht die Farbe des Strichs in das Messinggelbe und ein dünner Ueberzug davon reflektirt ein gelbes Licht wie von einer Vergoldung. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist nicht flüchtig und giebt bei der Destillation Ammoniak. Durch Säuren bekommt die Farbe einen Stich in's Rothe. Sie lösen dasselbe auf und Alkalien scheiden es wieder ab, allein nicht so blau wie zuvor; nur die Essigsäure macht eine Ausnahme, indem es aus dieser mit seiner ersten schönen Farbe wieder hergestellt wird. . . . . Die Verbindung mit Essigsäure ist für Alkali so empfindlich, dass sie von einer so geringen Menge gebläut wird, dass sie nicht mehr auf mit Essig geröthetes Lakmuspapier wirkt. Im Uebrigen kann dieser blaue Farbstoff sowohl mit Thonerde, als mit Zinnoxyd niedergeschlagen werden etc."

Diese Beschreibung zeigt, dass Reichenbach nicht den von mir analysirten Farbstoff, wohl aber dessen Salze unter Händen hatte und als Pittakall bezeichnete. Er scheint dasselbe für eine Base

[1]) Zeitschr. Chem. N. F. 6, 86.
[2]) Journ. pr. Chem. N. F. 8. 145.

gehalten zu haben, die aus ihrer Verbindung mit Essigsäure durch Alkali niedergeschlagen wird. Aus der Angabe, dass sich bei der Destillation Ammoniak entwickle, muss man schliessen, dass sich unter den Salzen, welche Reichenbach vor sich hatte, auch das Ammoniaksalz befand; vielleicht hat er Ammoniak zur Fällung des Pittakalls angewendet. Zur Vermeidung späterer Irrthümer scheint es mir hiernach angezeigt, den freien Farbstoff neu zu benennen; zur Erinnerung an Reichenbach's Pittakall schlage ich für denselben den Namen Eupitton vor.

Da Reichenbach keine Darstellungsmethode des Pittakalls veröffentlicht hat, so wird man gewiss Herrn Grätzel, zumal derselbe nicht eigentlich Chemiker ist, ein Verdienst für die Wiederauffindung der Methode nicht absprechen dürfen. Dass diese nicht leicht war und Geduld und Ausdauer erforderte, wird Jeder zugeben, der einmal die ebenso schöne wie vergängliche Farbreaktion der hochsiedenden Buchentheere gegen Baryt gesehen hat. Vielleicht steht die bisher unbekannte Grundsubstanz der Reaktion mit der Pyrogallussäure in einiger verwandtschaftlicher Beziehung. Bringt man nämlich die farbgebenden Oele mit Barytwasser in ein geeignet hergerichtetes Kölbchen, so sieht man, wie vom Eintritt der Farbenreaction bis zu ihrer Wiederzerstörung der Luftsauerstoff fortdauernd heftig absorbirt wird. Das Pittakall ist wohl hauptsächlich auch desshalb lange nicht erhalten worden, weil man dieser Reaktion nicht die richtige Grenze zu setzen verstand.

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbeakademie.

---

96. C. O. Cech: Ueber die Amide des Chlorals.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXV; eingegangen am 4. März.)

Da Schiff bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Anilin eine Aethylidenbase erhielt, so liess sich erwarten, dass auch die Einwirkung des Chlorals auf Anilin in ähnlicher Weise verlaufen werde. Dies ist denn auch der Fall. Chloral wirkt auf Anilin (O. Wallach, diese Berichte V, 251) bereits beim blossen Zusammenbringen mit grosser Heftigkeit ein; eine Erscheinung, die auch schon Manmené (diese Berichte III, 246) beobachtet hatte. Das Reactionsproduct verharrt jedoch lange Zeit als schmierige Substanz, und erstarrt erst nach Zusatz von Alkohol zu einer Krystallmasse, welche aus Alkohol in Drusen krystallisirt.

Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 100°—101°, und zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser oder mit alkoholischer Kalilauge in Isonitril. Nach Wallach wirken bei

der Bildung dieses Körpers zwei Molecule Anilin auf ein Molecul Anilin unter Wasserabspaltung ein, und es bildet sich ein Trichloraethylidendiphenyldiamin nach folgender Gleichung:

$$C_2\,Cl_3\,HO + 2\,[C_6\,H_7\,N] = C_2\,Cl_3\,H \left\{\begin{matrix} NH\,.\,C_6\,H_5 \\ NH\,.\,C_6\,H_5 \end{matrix}\right. + H_2\,O$$

Diese aus Aether und Alkohol in wetzsteinförmigen Krystallen erhaltene Verbindung besitzt basische Eigenschaften; sie ist in Säuren löslich, in Alkalien unlöslich und giebt mit Platinchlorid ein in schönen, grossen Blättchen krystallisirendes Platinsalz.

Sehr verschieden von dem Chloral verhält sich gegen Anilin das von mir beschriebene (diese Berichte VIII, 1175) Chloralcyanidcyanat ($C_4\,H_3\,Cl_3\,N_2\,O_2 = C_2\,HCl_3\,O + CNH + CNHO$), welches sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Kaliumcyanids und Kaliumcyanats auf Chloralhydrat bildet.

Das Chloralcyanidcyanat verbindet sich schon beim blossen Zusammenbringen mit Anilin — in welchem es sich löst — unter heftiger Wärmeentwicklung und Blausäureabspaltung augenblicklich zu einem aus strahligen Krystallwarzen bestehenden, festen Krystallbrei. Versetzt man den Krystallbrei mit Salzsäure, um das überschüssige, freie Anilin zu entfernen und wäscht mit Wasser aus, so erhält man Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, sich schwer in heissem Wasser lösen, aus welchem sie jedoch nach dem Erkalten in feinen langen, Nadeln herauskrystallisiren.

Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, aus welchen Lösungsmitteln er in Nadeln krystallisirt, während man ihn aus Aether-Alkohol in prachtvollen, messbaren, bis 0.8 Cm. grossen Tafeln erhalten kann, welche ursprünglich wasserhell, sich an der Luft rosenroth färben.

Nach einer Beschreibung der Krystalle, welche ich der besonderen Güte des Hrn. Professor Rammelsberg danke, sind die Krystalle Combinationen eines rhombischen Prisma's p und einer auf die scharfen Kanten desselben aufgesetzten Zuschärfung q mit schieflaufender Kante.

Hiernach erscheinen die Krystalle als zwei- und eingliederig. Nimmt man

$$p = a : b : \infty c$$
$$q = b : c : \infty a$$

und ist

$$p : q \text{ an } a = 103^0\ 20'$$
$$q : q \text{ an } c = 100^0\ 30'$$
$$p : q \text{ vorn } = 118^0\ 15'$$

so ist:

$$a\,.\,b : c = 0.8516 : 1 : 0.8957$$

und der Winkel

$$a : c = 68^0\ 12'.$$

Die Krystalle sind stets prismatisch nach *p*; die beiden Flächen des Klinodoma's *q* öfter ungleich ausgedehnt, jedoch gleich geneigt gegen die Prismenflächen. Spalthar nach *p*.

Aus der alkoholischen Lösung kann man den Körper mit Wasser in Flocken herausfällen, er schmilzt bei 117° und erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse. Erhitzt entwickelt der Körper den charakteristischen Geruch nach cyansaurem Phenyl, sublimirt aber theilweise unzersetzt in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln; er ist in heissen Säuren löslich, aus welchen er nach dem Erkalten oder nach Wasserzusatz wieder in Nadeln krystallisirt, mit Alkalien gekocht zerfällt er in Isonitril. Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

	Versuch. I.	II.	III.
C	47.07	46.87	—
H	4.08	3.85	—
N	6.89	6.95	—
Cl	33.83	33.9	34.12

Diesen Zahlen entspricht eine Verbindung von der Formel:

$$C_8\,H_7\,Cl_2\,N\,O$$

welche folgende theoretischen Werthe verlangt:

C_8	96	47.06
H_7	7	3.4
N	14	6.86
Cl_2	71	34.31
O	16	8.73
	204	100.00

Die Constitution des Körpers wäre demnach:

$$\begin{array}{l} C\,Cl_2 \cdots N\left\langle\begin{array}{l}C_6\,H_5\\ H\end{array}\right. \\ \;\vdots \\ H\,C = O \end{array} \quad \text{oder} \quad N\left\{\begin{array}{l}C_6\,H_5\\ H\\ (C_2\,H\,Cl_2\,O)\end{array}\right.$$

In Folge dessen würde sich der Körper als das erste bis jetzt bekannte Amid des Chlorals und zwar als ein Chloralmonanilid ergeben.

Die Bildung eines Chloralanilids oder des Phenylamidodichloraldehyds aus Chloralcyanidcyanat und Anilin lässt sich auch in der That aus dem Verlaufe der Reaction sehr gut durch die Abspaltung von Blausäure, Kohlensäure und Salmiak aus dem Atomcomplexe je eines Moleculs Anilin und Chloralcyanidcyanat erklären.

Denn $C_4\,H_2\,Cl_3\,N_2\,O_2 + C_6\,H_7\,N + H_2\,O = C_{10}\,H_{12}\,Cl_3\,N_3\,O_3$. Dieser Atomcomplex zerfällt in das Chloralanilid

$$C_8\,H_7\,Cl_2\,N\,O + C\,O_2 + CHN + H_4\,Cl\,N.$$

Es würden also zum Unterschiede von der Einwirkung des Chlorals auf Anilin, nicht zwei Molecule Anilin und ein Molecul Chloral in Action treten, sondern je ein Molecul Chloral und ein Molecul Anilin. Da die Constitutionsformel des Chloralanilids ausser diesem Monanilid noch zwei weitere Anilide möglich erscheinen lässt, so wird es nicht ohne Interesse sein zu prüfen, ob bei der Behandlung des Chloralmonanilids mit Anilin nicht noch weitere Phenylreste in das Molecul eintreten. Auch lag es nahe zu versuchen, ob nicht bei der Einwirkung von Chloralhydrat, Cyankalium und Kaliumcyanat im Entstehungsmomente des Chloralcyanidcyanats bei Gegenwart von salzsaurem Anilin das Chloralanilid auf directem Wege zu erhalten wäre. Diese Vermuthung wurde auch in der That durch den Versuch bestätigt. Wenn man dem Gemische des Chloralhydrats, des Kaliumcyanids und Kaliumcyanats, salzsaures Anilin hinzufügt und die Flüssigkeit mit einem Glasstabe umrührt, so scheiden sich sogleich strahlig krystallinische Warzen aus, welche in heissem Wasser löslich sind, und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt die Eigenschaften des Chloralanilids zeigen.

Ungleich anders gestalten sich die Resultate, wenn man das Chloralcyanidcyanat mit Anilin im Rohre eingeschlossen durch einige Stunden bei 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre ist kein Druck wahrnehmbar. Der Röhreninhalt besteht aus einem dunkelrothen Harze, und als Zeichen der tiefergehenden Einwirkung des Chlorals auf das Anilinmolecul aus einer reichlichen Menge von Salmiak.

Das rothe Harz ist in Alkohol löslich, aus welchem es mit Wasser in Flocken gefällt werden kann; doch als diese wiederholt in Alkohol gelöst wurden, gelang es nicht eine krystallisirbare Substanz zu erhalten.

Ueber die Einwirkungsproducte des Chloralcyanidcyanats auf Toluidin und Aethylamin werde ich der Gesellschaft nächstens Mittheilung machen.

Correspondenzen.

97. R. Gnehm, aus Zürich, am 19. Februar 1876.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 17. Januar 1876.

Eine Arbeit von Hrn. Abeljans über „Benzolkalium" ist in diesen Berichten früher erschienen.

Hr. Ed. Schaer macht einige Mittheilungen über die Entfärbung der Indiglösung und anderer Pflanzenfarbstoffe durch verschiedene Schwefelverbindungen, unter denen in erster Linie die hydroschweflige Säure (SO_2H_2) und in zweiter die seit längerer Zeit bekannten

Wasserstoffpersulfide ($H_2 S_2$ und $H_2 S_3$) zu nennen sind. Nach ziemlich allgemein verbreiteter Annahme wird die bleichende Wirknng der eben erwähnten Substanzen auf gelösten Indigo einer Reduction dieses Farbstoffes zn Indigweiss zngeschrieben nnd diese Ansicht durch die Thatsache gestützt, dass die entfärbte Farbstofflösung durch einfaches Schütteln mit Lnft sich bläut. Wenn nun auch dieses Verhalten scheinbar richtig durch Regeneration des Indigblaus nnter dem Einfluss des Sauerstoffes der Luft erklärt werden kann, so muss andrerseits darauf aufmersam gemacht werden, dass nach den, durch neueste Versuche bestätigten Beobachtnngen Schönbein's, welcher zuerst auf die eminent bleichenden Wirkungen der durch metall. Zink oder Eisen oder aber durch galvan. Electricität veränderten schwefligen Sänre[1]), sowie des Wasserstoffpersnlfids[2]) hinwies, in diesen Fällen nicht die einfache Reduction zu Indigweiss, sondern eine sogen. maskirende Wirkung der besagten Schwefelverbindungen anf die betreffenden Farbstoffe, mit anderen Worten die Bildung farbloser Molecularverbindnngen als weitaus wahrscheinlicher anzunehmen ist.

Sonderbarer Weise wird nämlich die durch hydroschweflige Säure entfärbte Indiglösnng nicht allein durch atmosph. Sauerstoff nnd durch die ganze Reihe der sogen. Oxydationsmittel wieder gebläut, sondern in gleicher Weise auch durch einige entschiedene Reductionsmittel, so vor Allem dnrch Schwefelwasserstoff verändert. Andrerseits sehen wir die mit Wasserstoffpersulfid gebleichte Indigosolution nicht allein nnter dem Einflusse oxydirender Substanzen, sondern anch durch Behandlung mit gasförmiger oder wässriger schwefliger Säure leicht und rasch wieder blaue Farbe annehmen. Diese auffallende, der gewöhnlichen Deutnng des Vorganges widersprechende Erscheinnng wird leicht verständlich, wenn wir uns daran erinnern, dass einestheils Schwefelwasserstoff anf hydroschweflige Säure offenbar in gleicher Weise (nnter Schwefelabscheidung) zersetzend wirkt, wie auf schweflige Sänre, nnd dass anderntheils das Wasserstoffpersulfid der schwefligen Sänre gegenüber sich wohl gleich verhält, wie der Schwefelwasserstoff, der dnrch diese Sänre (sonst ein Reductionsmittel) unter Wasser- und Schwefelabscheidung oxydirt wird.

Nach diesen Voraussetzungen würde die durch hydroschweflige Säure, sowie durch Wasserstoffpersulfid entfärbte Indigolösung (oder anch eine Lösuug gewisser anderer Pflanzenfarbstoffe) durch alle diejenigen Verbindungen regenerirt werden, welche die beiden genannten Schwefelderivate zn zersetzen und dadurch den durch letztere Substanzen maskirten oder molecular gebundenen Farbstoff in Freiheit zn setzen vermögen.

[1]) Erdm. Journal f. pract. Chem. LXI, 193.
[2]) Erdm. Journal LXVI, 271 und XCII, 144.

Beiläufig möge noch erwähnt werden, dass zwei Verbindungen von Wasserstoffpersulfid mit Strychnin, die der Verfasser der Güte des Hrn. E. Schmidt in Halle verdankt (1. A. W. Hofmann's Verbindung durch Einwirkung von Schwefelammonium, 2. E. Schmidt's Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin)[1]) beim Zusammenbringen mit angesäuerter Indiglösung die Entfärbung dieser letztern gleichfalls in auffallender Weise bewirken, wie dies nach brieflicher Mittheilung bereits Hr. E. Schmidt beobachtet hatte.

In der darauf folgenden Discussion wurde von Hrn. Weith die Möglichkeit hervorgehoben, dass bei Entfärbung des Indigos durch Wasserstoffdisulfid (H_2S_2) ein dem Indigweiss nahe stehendes Derivat sich bilden könnte, d. h. ein Indigweiss, welches an den beiden, beim Indigblau doppelt verbundenen Stickstoffatomen nicht Wasserstoff, sondern den Schwefelwasserstoffrest HS führen würde, welcher bei Einwirkung schwefliger Säure verändert und eliminirt werden müsste. Der Berechtigung einer derartigen Hypothese wurde auch von Seite des Vortragenden beigepflichtet.

Sitzung am 31. Januar 1876.

Hr. V. Meyer sprach über gleichzeitige Bildung von Salpetersäureestern und Nitroverbindungen und wird seiner Zeit der Gesellschaft darüber berichten.

Hr. Weith theilte eine Notiz mit über aromatische Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Fällung des Kupferoxydhydrates durch Alkalien zu verhindern. Nach den Versuchen von Wislicenus, Coray sind es in der Fettreihe Oxysäuren und polivalente Alkohole, denen diese Fähigkeit zukommt und beruht bei ersteren die Fällungsverhinderung darauf, dass nach Vertretung von Carboxylwasserstoff durch Natrium der Hydroxylwasserstoff durch Kupfer ersetzbar wird und so leicht lösliche Doppelverbindungen entstehen. Wie der Vortragende erwähnt, sind es unter den von ihm geprüften aromatischen Substanzen nur der Orthoreihe angehörige aromatische Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Fällung des Kupfervitriols durch Alkalien zu verhindern. Salicylsäure mit Kupfervitriol und Natronlauge versetzt, liefert eine intensiv blaugrüne Lösung, aus der auch ein grosser Ueberschuss von Alkali keine Spur von Kupferhydrat ausfällt. Versuche mit titrirten Lösungen ergaben, dass ein Molekül Salicylsäure bei Anwendung von mindestens 2 Molekülen Natriumhydrat die Fällung von einem Aequivalent ($\frac{1}{2}$ Mol.) Kupfervitriol verhindert. Setzt man zu einer bestimmten Menge Salicylsäure nur 1 Mol. Natriumhydrat, so entsteht in der Lösung durch Kupfersalze ein Niederschlag von gewöhnlichem salicylsauren Kupfer,

---

[1]) Siehe im weitern diese Berichte VIII, 1267.

der die Eigenschaft hat in überschüssiger Natronlauge sich mit Leichtigkeit zu lösen. Uebrigens hat bereits Piria ein Kupferkaliumsalz der Salicylsäure beschrieben. Durchaus verschieden verhalten sich Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Löst man diese in 2 Molekülen Natronlauge, so bringt schon ein Tropfen Kupfervitriollösung eine bleibende Fällung hervor und die von dem Niederschlage abfiltrirte farblose Lösung enthält keine Spur von Kupfer.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Dioxybenzole. Brenzcatechin mit Kupfervitriol und überschüssiger Natronlauge versetzt hält reichlich Kupfer in Lösung, während unter genau gleichen Bedingungen Resorcin und Hydrochinon durchaus keinen Einfluss auf die Fällung des Kupferhydrates durch Natronlauge ausüben. Die betreffenden Flüssigkeiten sind völlig frei von Kupfer. Wie nach diesem Verhalten erwartet, verhindern auch Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinasäure u. s. w. die Ausfällung des Kupferhydrates.

Dem Verhalten der Fettkörper entsprechend liefern die aromatischen, zweibasischen Säuren (Phtalsäure, Isophtalsäure, welche nicht Oxysäuren sind, ebenso wie univalente Hydroxylverbindungen (Phenol, Orthokresol) beim Zusammentreffen mit Kupfervitriol und überschüssigem Natriumhydrat keine kupferhaltigen Lösungen.

Es durfte von Interesse sein, auch das Verhalten der verschiedenen Oxybuttersäuren, sowie dasjenige der Aethylenmilchsäure zu Kupfervitriol und Alkali zu untersuchen. Dossios giebt an, dass während gewöhnliche Milchsäure eine durch Alkalien nicht zersetzbare, lösliche Kupferverbindung liefert, der Fleischmilchsäure diese Eigenschaft abgeht. Würde sich diese Angabe unter Anwendung reiner Aethylenmilchsäure bestätigen, so wäre dadurch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen der aromatischen und Fettreihe festgestellt in Bezug auf den Einfluss, welchen die Carboxylgruppe auf die Vertretbarkeit des Hydroxylwasserstoffs durch Kupfer ausübt, da ja sowohl in der Salicylsäure, welche wie vorher erwähnt eine Kupferalkaliverbindung liefert, als auch in der Aethylenmilchsäure die Carboxyl- und Hydroxylgruppe an zwei benachbarten Wasserstoffatomen angelagert sind

Der Vortragende glaubt, dass die Prüfung des Verhaltens zu Kupfervitriol und Alkali mit zur Entscheidung der Frage benutzt werden kann, ob in aromatischen Verbindungen sich Carboxyl- und Hydroxylgruppen in der Orthostellung befinden.

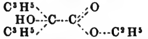
In der Sitzung vom 14. Februar berichtete Hr. Michler „über vierfach substituirte Harnstoffe", Hr. Schiff über „Aldehyd-Additionsprodukte"; die HHrn. Verfasser werden der Gesellschaft seiner Zeit directe Mittheilungen zugehen lassen.

98. H. Schiff, aus Florenz, den 26. Februar 1876.

Um sehr geringe Mengen gelöster freier Phosphorsäure zu erkennen, räth F. Selmi (Gazz. chim. 1876 p. 34) eine kleine Menge der betreffenden Flüssigkeit auf einem ringförmig gebogenen Platindraht in eine farblos brennende Wasserstoffflamme, nahe der Ausflussspitze, einzuschalten. Es trete sogleich die grüne Phosphorflamme auf. Erdalkalische und metallische Phosphate geben die Reaction nach Befeuchtung mit Schwefelsäure. Gegenwart von Natronsalzen verhindert die Reaction.

Die bekannte Thatsache, dass viele violette Blumenfarbstoffe, bezüglich der Exploration der Acidität oder Alkalinität von Flüssigkeiten, weit empfindlicher sind als im Allgemeinen die Lakmustinktur, wird aufs Neue von G. Pellagri (Gazz. chim.) besprochen. Kalilösung zu $\frac{1}{600000}$, welche auf die angewandte Lakmustinktur nicht mehr reagirte, ergab noch sehr deutliche Reaction mit dem Farbstoff aus Veilchen, Iris oder Verbena; auch bei $\frac{1}{1200000}$ war die Reaction noch deutlich[1]).

Im Anschluss an frühere Arbeiten von Frankland und Duppa haben Paternò und Spica (Gazz. chim.) ein Gemisch von 1 Mol. Oxaläther und 4 Mol. Jodallyl mit granulirtem Zink erwärmt. Die alsbald eintretende heftige Reaction muss durch Abkühlung gedämpft werden. Wird das Produkt der Einwirkung nach Zusatz von Wasser destillirt, so geht mit den Dämpfen, neben Jodallyl, eine ölige, bei 207—209° kochende Flüssigkeit über, deren Analyse sehr nahe der Zusammensetzung eines Diallyloxaläthers



entspricht. Die Einwirkung von Phosphortrichlorür auf diesen Aether führte zu einer klebrigen, zwischen 220 und 360° kochenden Flüssigkeit, aus welcher nichts bestimmt Charakterisirtes abgeschieden werden konnte.

[1]) Während mehrerer Jahre hatte ich Gelegenheit, mich Malvenpapiers zu bedienen und kann dessen ausserordentliche Empfindlichkeit bestätigen. Es giebt mit (ammoniakfreiem) Anilin eine sehr deutliche, alkalische Reaction. Derartige Blumenextrakte sind aber selbst im Dunkeln nur sehr wenig haltbar und werden im zerstreuten Lichte sehr bald missfarbig. Sehr geeignet ist Malven- oder Veilchentinktur, um in Vorlesungen die Elektrolyse von Salzen zu demonstriren, da in der U-förmigen Röhre die grüne alkalische Zone von der violetten neutralen Zone deutlicher absticht. — Zur Darstellung einer sehr empfindlichen, haltbaren Lakmustinktur habe ich eine im Jahre 1865 von Berthelot gegebene Vorschrift sehr empfehlenswerth befunden. Auch mit derart bereiteter Lakmustinktur giebt Anilin eine schwache Reaction, welche in diesem Falle jedoch nur im Vergleich mit einer anilinfreien Probe deutlich hervortritt. Toluidin gab mit derselben Lakmustinktur keine deutliche Reaction. H. S.

P. Palmieri hat mehrere bei den Ausgrabungen in Pompei aufgefundene Farbmaterialien analysirt (Gazz. chim.). Die unorganischen gelben Stoffe bestehen aus Ockerarten, mit Gyps oder Thon gemengt. Die rothen unorganischen Materialien sind gebrannte eisenhaltige Erden. In den grünen Farbstoffen ist das färbende eine Eisen- oder Kupferverbindung, ebenfalls mit Thon gemengt. Ein hellrothes sehr haltbares Farbmaterial erwies sich als ein mit einem organischen Farbstoff gefärbter Thon; der Farbstoff selbst scheint thierischen Ursprungs zu sein. Palmieri erörtert eingehend, welchen von Plinius erwähnten Farbmaterialien die untersuchten Substanzen wohl entsprechen könnten.

E. Paternò (Berichte der accad. dei lincei) hat Versuche mit Usninsäure angestellt, welche aus *Zeora sordida* durch Chloroform oder durch Aether ausgezogen war. Die Ausbeute betrug etwa 9 pCt. Als Zusammensetzung der Säure wird die Formel $C^{18}H^{16}O^{7}$ angenommen; der Schmelzpunkt wurde zu 195—197° gefunden. — Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren, mit Brom, Chromsäuremischung, Phosphorsäureanhydrid, Acetylchlorür, Acetanhydrid, sowie Destillation für sich oder mit Zinkpulver, ergeben keine erwähnenswerthen Resultate. — Mit dem 3 bis 4fachen Gewicht an Alkohol in geschlossener Röhre einige Stunden auf 150° erhitzt, geht die Usninsäure unter Kohlensäureentwicklung in Decarbusninsäure $C^{15}H^{16}O^{5}$ über, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C^{18}H^{16}O^{7} + 2H^{2}O = CO^{2} + C^{2}H^{4}O^{2} + C^{15}H^{16}O^{5}.$$

hellgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche sich an der Luft rothgelb färben, bei 175° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Löslich in heissem Alkohol, wenig in Wasser und in Aether. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber eine eisenfärbende, amorphe Substanz entsteht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 200°. Chloracetyl ist ohne Einwirkung; concentrirte Salpetersäure erzeugt unter heftiger Einwirkung Oxalsäure. Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Wärme leicht reducirt und es wird dabei eine amorphe, rothgelbe Substanz gebildet.

Wird Usninsäure mit 2½ Theilen 50proct. Kalilauge und in einer Wasserstoffatmosphäre allmälig bis zum Kochen erhitzt, die braune Lösung mit HCl übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser beim Verdunsten Pyrusninsäure $C^{12}H^{12}O^{5}$, wahrscheinlich gebildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Usninsäure}}{C^{18}H^{16}O^{7}} + 3H^{2}O = CO^{2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C^{2}H^{4}O^{2}} + \underset{\text{Aceton}}{C^{3}H^{6}O} + \underset{\text{Pyrusninsäure}}{C^{12}H^{12}O^{5}}.$$

Glänzende Schuppen, welche bei 195° unter theilweiser Zersetzung schmelzen; sehr löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Die alkalischen Lösungen absorbiren sehr rasch Sauerstoff und färben sich grün

und zuletzt braun. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat sehr leicht. In einem Wasserstoffstrom erhitzt, entsteht eine bei 175° schmelzende, krystallinische Substanz, welche keine Pyrusninsäure ist. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz ist bereits begonnen.

Ist aus dem ätherischen Flechtenauszug der grösste Theil der Usninsäure auskrystallisirt, so enthält er noch zwei krystallinische, sublimirbare, nicht in Wasser lösliche, neutrale Stoffe, zusammen zu etwa ¼ pCt. der Flechten:

Zeorin $C^{13}H^{22}O$, in Alkohol, Aether und Chloroform wenig löslich, bei 230—231° schmelzend.

Sordidin $C^{16}H^{18}O^{7}$, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 180° schmelzend.

Aus *Lecanora atra* wird mittelst Aethers neben Usninsäure eine in glänzenden, gelblichen Schuppen krystallisirende, in Alkohol und Aether sehr lösliche, bei ungefähr 91° schmelzende Substanz ausgezogen, welche als Atrasäure bezeichnet wird. Nach ihrer empirischen Zusammensetzung $C^{16}H^{18}O^{5}$ wäre sie mit Decarbusninsäure homolog.

Die von Salkowski (diese Ber. VIII, S. 1459) durch Schmelzen von Usninsäure mit Kalihydrat erhaltene Verbindung glaubt Paternò mit seiner Pyrusninsäure identisch, obwohl in einigen Punkten Verschiedenheiten vorliegen. Salkowski's Beobachtungen wurden als unexact (uiesattezze) bezeichnet, dabei aber, nach eigenen Beobachtungen, zugegeben, dass die Einwirkung von Kali, je nach Umständen und Temperatur, verschiedene Umsetzungsprodukte liefern könne. So wurde z. B. mit 50 procentiger Kalilauge bei Wasserbadwärme eine von Pyrusninsäure verschiedene, ihr aber in der Zusammensetzung sehr nahe stehende Verbindung erhalten, welche noch näher untersucht werden soll.

E. Bechi hat zwei weitere Hefte seiner *saggi di esperienze agrarie* veröffentlicht, welche, wie die zwei ersten Hefte (diese Ber. V, S. 292 und VI, S. 1203), agrikulturchemische, meist auf Oel- und Weinbau sich beziehende Fragen, von zum Theil nur ganz localem Interesse behandeln. Die meteorologische und chemische Regenwasserstatistik ist nun auch für das Jahr 1873 berechnet worden. Im Vergleich zur Forestalstation Vallombrosa (957^{m} über Meer) wurde gefunden:

	Florenz.	Vallombrosa.
Regenmenge Cub.-Meter	7645	12915
Ammoniak Gramme	9560	10592
Salpetersäure Gramme	12394	11866

für je einen Hectar Oberfläche.

Die für Vallombrosa angegebene Regenmenge von 12915 Cub.-M. bezieht sich auf einen Wiesenboden. Für die Frage nach dem Ein-

fluss der Bewaldung auf die Auswaschung des Bodens ist es von Interesse, dass auf einen Hectar eines nahe dabei gelegenen Waldbodens nur 8586 Cub.-M. Regenwasser gelangten, dass dagegen im jährlichen Durchschnitt der Wiesenboden etwa $4\frac{2}{3}$ Mal mehr Wasser abdunsten lässt als der Waldboden, so aber, dass letzterer dennoch mehr Wasser zurückhält als ersterer.

F. Selmi (Berichte der Accad. des lincei) hat, mit Rücksicht auf den Nachweis des Atropins in Vergiftungsfällen, dessen Zersetzung in Berührung mit sich zersetzenden thierischen Substanzen eingehender studirt. Die Zersetzungsprodukte sind verschieden, je nachdem sie sich in sauren oder in ammoniakalischen Massen bilden und die Zersetzung mittelst Baryt (dessen Selmi sich bei der ihm eigenthümlichen Abscheidungsmethode bedient) ist verschieden von der durch Ammoniak bewirkten. Es gelang nicht kleinere Mengen von Atropin mit seinen charakteristischen Reactionen abzusondern, noch mit jodirter Jodwasserstoffsäure oder mit Pikrinsäure krystallinische Produkte zu erhalten. Nichts desto weniger lasse sich das Atropin an dem bei dem Verdampfen an der Luft auftretenden Geruch nach Weissdornblüthen erkennen, welcher Geruch bei Sauerstoffabschluss nicht auftritt. Das intensiv bittere Aetherextract bewirkt Vergiftungserscheinungen, von Erweiterung der Pupille begleitet.

99. A. Henninger, aus Paris, 29. Februar 1876 [1]).

Akademie, Sitzung vom 10. Januar.

Hr. Berthelot hat die Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure thermisch untersucht und verwerthet hierzu die Oxydation des Aldehydes in der Kälte durch saures Kaliumpermanganat, welche bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaassregeln ganz vollständig ist (siehe diese Ber. VIII, p. 1596). C_2H_4O (gelöst) + O (Gas) = $C_2H_4O_2$ (gelöst), entwickelt + 66.8 Cal.

Hr. Berthelot hat ferner die Auflösungstönung des Aldehyds in Wasser, die Verdampfungswärme desselben Körpers bestimmt und alsdann obige Gleichung in folgende umrechnen können:

C_2H_4O (Gas) + O (Gas) = $C_2H_4O_2$ (Gas) entwickelt + 70.0 Cal.

Theoretisch kann man ausserdem noch viele Folgerungen ableiten.

C_2 (Diamant) + H_4 + O = C_2H_4O (Gas) entwickelt + 40 Cal.

C_2H_4O (Gas) + O_5 = $2CO_2 + 2H_2O$ (Gas) entwickelt + 266 Cal.

Hr. Berthelot hat weiter die bei der Verbindung des Amylens mit HJ, HBr, HCl freiwerdende Wärme direct gemessen.

[1]) Durch Krankheit des Correspondenten sind diese Berichte so verspätet.

C_5H_{10} (flüssig) + HJ (Dichte 1.98) entwickelt + 1.7 Cal.
C_5H_{10} (flüssig) + HBr (Dichte 1.79) entwickelt + 0.8 Cal.
C_5H_{10} (flüssig) + HCl (Dichte 1.20) entwickelt + 0.95 Cal.

Die Verdampfungswärme des Amylens wurde zu 5.25 Cal. gefunden und mit Hülfe dieses Werthes folgende Gleichungen berechnet.

C_5H_{10} (Gas) + HJ (Gas) = $C_5H_{11}J$ (flüssig) entwickelt + 22.9 Cal.
- - + HBr - = $C_5H_{11}Br$ - - + 20.5 -
- - + HCl - = $C_5H_{11}Cl$ - - + 20.0 -

Die directe Vereinigung von gasförmigem Aethylen und flüssigem Brom zu flüssigem Bromäthylen macht + 29.3 Cal. frei.

Hr. Ad. Chatin hatte vor ungefähr 20 Jahren die Gegenwart minimaler Mengen Jods in den meisten Körpern, Gebilden etc. unseres Erdballs (Gewässern, Pflanzen, Thieren, Bodenarten, Mineralien, Schwefel, Phosphor, Eisen, Blei etc.) und auch in den Aërolithen nachgewiesen. Er hatte ferner gefunden, dass das Jod ein stetiger Begleiter des Eisens ist. Diese Angaben wurden im Anfange von verschiedenen Seiten heftig bestritten; es wird jedoch heute fast allgemein angenommen, dass das Jod in der That ein sehr weit verbreiteter Körper ist.

Hr. Chatin beschreibt, um mehreren Anfragen zu genügen, zum Ueberflusse die Einzelnheiten des Verfahrens, welches er zur Auffindung sehr geringer Mengen Jods anwendet; dasselbe besteht wesentlich darin, dass er das Metalloïd durch Zusatz überschüssigen reinen Kaliumbicarbonats fixirt, eindampft und das sich in den letzten Tropfen Mutterlauge ansammelnde Jodkalium mit reinem Alkohol von der grössten Menge der fremden Salze trennt, die mit ihrem Volumen Wasser versetzte Alkohollösung eindampft, den Tropfen rückständiger Lösung in 3—4 Theile theilt, und in dem einen das Jod mit Chlorpalladium, in den anderen mit Stärke und Salpetersäure oder Schwefelsäure aufsucht.

Hr. Lecoq de Boisbandran hat das Spectrum seines neuen Metalls, des Galliums, genauer untersucht. Dasselbe scheint in der That nur aus zwei Linien zu bestehen, wenigstens konnte bei der Concentration der Lösungen, welche bis jetzt zur Verfügung standen, keine dritte beobachtet werden. Die Linie α (Wellenlänge 417.0) ist schmal, stark glänzend, sie ist für das Gallium characteristisch. Die Linie β (Wellenlänge 403.1) ist ebenfalls schmal, aber bedeutend schwächer als α.

Um den Samen der Zuckerrübe zu ernten, pflanzt man bekanntlich im Frühjahre Rüben des vorhergehenden Jahres. Der in der Rübe enthaltene Zucker verschwindet, wie man weiss, während dieser zweiten Periode ihres Lebens.

Hr. B. Corenwinder hat dieses Verschwinden des Zuckers genauer verfolgt und sich hauptsächlich die Frage gestellt, welche

Verwerthung findet das Kohlenhydrat? Er schliesst aus seinen Versuchen

1) die frisch gepflanzte Samenrübe verliert im Anfange eine gewisse Zuckermenge, welche zur Entwicklung und Nahrung der ersten Blättchen dient.

2) Von diesem Zeitpunkte an, bis zu dem Momente, wo die ersten Rudimente des Samenkorns erscheinen, bleibt der Zucker in der Wurzel; es ist daher wahrscheinlich, dass der zur Bildung der Blätter und Stengel, welche sich sehr üppig entwickeln, erforderliche Kohlenstoff fast ausschliesslich der Atmosphäre entnommen wird.

3) Endlich von dem Momente an, wo die Samenkörner erscheinen, nimmt der Zucker rasch in der Rübe ab und ist bei der Reife der Körner vollkommen verschwunden. Die Rübe enthält alsdann ferner **keine** Phosphorsäure mehr, während sich andererseits die Alkalien in ihr angehäuft haben.

Akademie, Sitzung vom 17. Januar.

Hr. **Berthelot** hat die Einwirkung der **rauchenden Schwefelsäure** auf einige Kohlenwasserstoffe vom thermischen Standpunkte aus untersucht.

Benzol. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in der Kälte in rauchender Schwefelsäure und bildet hauptsächlich Benzolsulfosäure, sehr wenig Benzoldisulfosäure und wechselnde Mengen Sulfobenzid. Die in der Kälte nach kurzer Zeit in Verbindung eingetretene Schwefelsäuremenge überschreitet nicht die Menge des in der rauchenden Säure enthaltenen Anhydrids. Wenn man Benzol und rauchende Schwefelsäure in solchen Mengen anwendet, dass nach dem Versuche noch ein merklicher Ueberschuss von Anhydrid in der Lösung bleibt, so entsteht nur sehr wenig Sulfobenzid. Lässt man dagegen umgekehrt überschüssiges Benzol auf die rauchende Säure einwirken, so bilden sich grosse Mengen Sulfobenzid (bis zu $\frac{1}{4}$ des in Sulfoverbindungen verwandelten Benzols).

Hr. **Berthelot** hat nun in einem etwas weiten, verschliessbaren und dünnwandigen Glasrohre, welches sich in einem Wassercalorimeter befand, bekannte Mengen rauchende Schwefelsäure auf Benzol einwirken lassen und die entwickelte Wärme gemessen; nach ungefähr 10 Minuten wird das Glasrohr zertrümmert, das Reactionsprodukt mit dem Calorimeterwasser vermischt und die neue Wärmetönung ermittelt. Endlich lässt man die Flüssigkeit klar werden (es setzt sich Sulfobenzid in kaum wägbarer Menge ab) nimmt ihre Dichte und bestimmt durch Titration die Menge der in Verbindung getretenen Schwefelsäure.

Die bei der Auflösung von Benzol in rauchender Schwefelsäure stattfindende Wärmetönung ist durchaus nicht constant, sondern variirt

mit den Mengen der beiden Körper; man kann daher keinen Schluss daraus ziehen, die gewonnenen Zahlen gestatten jedoch die Wärmetönung zu berechnen, welche bei der hypothetischen Verbindung von Benzol mit verdünnter Schwefelsäure zu gelöster Benzolsulfosäure stattfinden würde.

Hr. Berthelot hat gefunden:

C_6H_6 (flüssig) + SO_4H_2 (verdünnt) = $C_6H_6SO_3$ (verdünnt) + H_2O absorbirt — 2.6 Cal.

Diese Gleichung kann man in folgende umrechnen:

C_6H_6 (flüssig) + SO_3 (fest) + Wasser = $C_6H_6SO_3$ (verdünnt) entwickelt + 34.7 Cal.

Ferner hat Hr. Berthelot einige thermische Constanten der benzolsulfosauren Salze bestimmt; die Auflösungstönung des krystallisirten und wasserfreien Natrium- und Bariumsalzes und die Neutralisationstönung der freien Säure:

$C_6H_6SO_3 + \frac{1}{2}BaO$ entwickelt bei 13° + 13.7 Cal.

$C_6H_6SO_3 + \frac{1}{2}Na_2O$ - - - + 13.6 -

Diese Werthe stimmen mit der Neutralisationstönung der starken Säuren (HCl, NO_3H) überein.

Toluol. Für diesen Kohlenwasserstoff wurden folgende Werthe gefunden:

C_7H_8 (flüssig) + SO_4H_2 (verdünnt) = $C_7H_8SO_3$ (verdünnt) + H_2O absorbirt — 1.4 Cal.

welche Gleichung man in folgende umwandeln kann:

C_7H_8 (flüssig) + SO_3 (fest) + Wasser = $C_7H_8SO_3$ (verdünnt) entwickelt + 35.9 Cal.

Aethylen. Bei der Absorption des Aethylengases durch rauchende Schwefelsäure werden + 31.6 Cal. entwickelt; es bilden sich dabei mehrere Säuren und um das Ganze auf einen bestimmten Endzustand zurückzuführen hat Hr. Berthelot das Absorptionsrohr im Calorimeter zertrümmert und die neue Wärmeentwickelung bestimmt.

C_2H_4 (Gas) + SO_4H_2 (verdünnt) = $C_2H_6SO_4$ (verdünnt) (Isäthionsäure) entwickelt + 16.0 Cal.

oder in anderer Form:

C_2H_4 (Gas) + SO_3 (fest) + Wasser = $C_2H_6SO_4$ (verdünnt) entwickelt + 53.3 Cal.

Amylen. Reines Schwefelsäurehydrat (14 Thl.) verwandelt bei 13° das Amylen (1 Thl.) glatt in Diamylen.

$2C_5H_{10}$ (flüssig) = $C_{10}H_{20}$ (flüssig) entwickelt + 11.8 Cal.

Hr. A. Müntz hat das Drehungsvermögen des unkrystallisirbaren und reducirenden Zuckers, welcher die Saccharose in dem rohen Zucker begleitet, ermittelt. Es ist natürlich kaum möglich, aus der syrup-

artigen Flüssigkeit, welche mit der Zeit von dem Rohzucker abtropft, diesen reducirenden Zucker zu isoliren. Hr. Müntz hat das Drehungsvermögen indirect aus dem Gehalte des Syrups an Saccharose und an reducirendem Zucker und aus der Rotation des Gemenges berechnen müssen. Es fand, dass das Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers entweder sehr klein oder sehr gross, und alsdann immer grösser als dasjenige des Invertzuckers ist. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen 0.2° und 5.3°, und andererseits zwischen 28.3° und 37.1°.

Wenn das Drehungsvermögen klein ist, was in den meisten Fällen stattfindet, so kann man entweder annehmen, dass der reducirende Zucker aus einem Gemenge von links- und rechtsdrehendem Zucker besteht, oder dass er eine wirklich inactive Glucose darstellt. Hr. Müntz hält die letzte Hypothese für wahrscheinlich, denn aus aufbewahrtem Zuckerrohr hat er eine auf das Licht unwirksame nicht krystallisirbare Glucose isoliren können. Die Saccharose erleidet folglich im Zuckerrohre mit der Zeit eine Veränderung, wobei sich kein Invertzucker, sondern eine inactive Glucose bildet. Dieselbe gährt langsam, in keinem Momente der Gährung zeigt die Flüssigkeit Circularpolarisation. Das alte Zuckerrohr enthält ferner Mannit, welcher in der frischen Pflanze nicht existirt.

Die HHrn. A. Girard und Laborde haben ähnliche Versuche über verschiedene Produkte der Zuckerindustrie gemacht und sind im Allgemeinen zu demselben Resultate, wie Hr. Müntz gelangt; nach ihren Versuchen ist der unkrystallisirbare und reducirende Zucker, welcher die Saccharose in dem Rohrzucker, in den Melassen der Zuckerfabriken und in den Melassen der Raffinerien begleitet, optisch inactiv, denn er übt keinen störenden Einfluss auf die Resultate der optischen Zuckeranalyse aus.

Hr. G. Salet beschreibt seine Versuche über das primäre Spectrum des Stickstoffs (siehe unten).

Hr. Fr. Landolph hat seine Versuche über die Anisessenz (siehe diese Ber. VIII, S. 1193) fortgesetzt und hat alkoholisches Kali bei 185° auf den Aniscampher einwirken lassen und einen bei 198°, in feinen, concentrisch gruppirten bei 18—19° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper enthalten, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_{10}H_{18}O$ nähert.

Fünffach Chlorphosphor wirkt erst in der Wärme auf Anisessenz ein, es entwickelt sich nur wenig Salzsäure. Destillirt man nach 5—6 Stunden das Produkt, so entweichen Ströme von Salzsäure und man erhält nach Waschen mit Natron und nach mehreren Destillationen eine bei 228—230° siedende Flüssigkeit, die bei — 3° erstarrt. Sie enthält $C_{10}H_{11}ClO$, ist also einfach gechlorte Anisessenz; Dichte bei 20° = 1.191. Alkoholisches Kali verwandelt diesen Körper, ähn-

lich wie die Anisessenz, in zwei Condensationsprodukte, von denen das eine $C_{16}H_{20}O_3$ bei 268—270° siedet und bei — 38° noch nicht erstarrt. Das zweite Condensationsprodukt ist ein flüssiges Phenol.

Hr. Landolph hat endlich das Acetylderivat des zweiten Condensationsproduktes der Anisessenz $C_{14}H_{16}O_2$ dargestellt, dasselbe bildet ein rothgelbes Harz, welches bei 40° schmilzt und bei der Analyse der Formel $C_{16}H_{18}O_3$ entsprechende Zahlen ergeben hat.

Hr. J. J. Coquillion giebt weitere Details über die Bildung des Anilinschwarzes bei der Electrolyse und zeigt, dass die Bildung des Farbstoffes auch dann stattfindet, wenn man sich absolut metallfreier Kohlenelectroden bedient.

Das Anilinschwarz aus Anilinsulfat oder Chlorhydrat löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer schwarzvioletten Flüssigkeit; Wasser schlägt aus der Lösung grünliche Flocken nieder, welche durch Neutralisation der freien Säure wieder schwarze Farbe annehmen.

Anilinarseniat und -phosphat liefern viel schwieriger Anilinschwarz.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Januar.

In meiner letzten Correspondenz habe ich vergessen der Wahl eines dritten Vice-Präsidenten, des Hrn. G. Salet, zu erwähnen.

Hr. Weppen hat vor ungefähr einem Jahre (diese Ber. VIII, S. 523) die Resultate einer Untersuchung des Hrn. Terreil über die Bildung des Kermes bestritten und namentlich behauptet, dass reines Kali ebenfalls zur Kermesbereitung verwendet werden könne. Hr. Terreil hat nun seine früheren Versuche wiederholt und vollkommen bestätigt. Ich will kurz die Hauptpunkte von neuem hervorheben.

Chemisch reines Kaliumcarbonat, aus reinem Kaliumsulfat, reinem Barythydrat und Einleiten reiner Kohlensäure bereitet, löst in der Hitze keine Spur Schwefelantimon auf, liefert natürlich beim Erkalten keinen Kermes. Wenn eine Potasche Kermes giebt, so enthält sie Natron, dessen Menge der gebildeten Kermesmenge proportional ist.

Hr. Terreil glaubt, dass Hr. Weppen nicht vollkommen natronfreie Potasche angewendet hat, und macht auch dieselbe Voraussetzung für das Barythydrat und Strontianhydrat, welche nach Weppen und im Gegensatze zu den Versuchen des Hrn. Terreil Kermes zu geben im Stande wären.

Hr. Tscherniak spricht über das Dichloräthylamin; eine Abhandlung über diese Untersuchung ist schon in diesen Berichten erschienen.

Hr. Ant. Guyard beschreibt ein Verfahren, welches er zur Gewinnung des Silbers auf nassem Wege, aus dem so kieselsäurereichen Mineral von Utah anwendet. Letzteres enthält 80—90 pCt. SiO_2 und 2.3 — 2.5 Kg. Silber per Tonne, das Silber ist in der Form von

Chlorsilber, wahrscheinlich von Halbchlorsilber vorhanden, denn es wird erst nach Behandeln mit nascirendem Chlor in Kochsalz löslich. Das Verfahren, welches Hr. Guyard zur Gewinnung im Grossen vorschlägt, ist gerade auf diese Reaction gegründet.

Hr. Guyard legt ferner eine Analyse der Rückstände der Natriumfabrikation, sowie eine Analyse eines Kalkes, welcher zur Reinigung des Gases gedient hat, vor.

Hr. Miquel hat die Einwirkung des Ammoniakgases auf die vor kurzem von ihm erhaltenen Sulfocyanate des Acetyls und Benzoyls studirt und gefunden, dass diese Aether sich direct mit Ammoniak zu Acetyl- und Benzoylsulfoharnstoff vereinigen, folglich keine eigentliche Sulfocyanate sind, sondern in die Klasse der Sulfocarbimide (sog. Senföle) gehören.

Hr. P. Schützenberger hat seine langwierigen Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe fortgesetzt und studirt heute in Gemeinschaft mit Hrn. A. Bourgeois die Zersetzung der gelatinartigen Körper, Ichtyocoll, Osseïn, Gelatin und Chondrin durch Barythydrat.

Wie bei den eigentlichen Albuminkörpern stehen der als Ammoniak freiwerdende Stickstoff und die gebildete Kohlensäure und Oxalsäuremenge in dem Verhältniss von 2 : 1, d. h. sie stammen von der Hydration von Harnstoff und Oxamid ab.

Die Elementarzusammensetzung des totalen Amidogemisches ist für Ichtyocoll, Osseïn und Gelatin dieselbe; das Verhältniss zwischen den Stickstoff und Sauerstoffatomen ist 1 : 2; das Gemisch enthält daher nur Amidosäuren der Reihen $C_nH_{2n+1}NO_2$ und $C_nH_{2n-1}NO_4$ und keine sauerstoffreicheren Säuren. Das Verhältniss zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ist fast 1 : 2, in dem Gemisch finden sich folglich fast gleiche Mengen der gesättigten und ungesättigten Amidosäure vor.

Bei dem Chondrin liegen die Sachen anders, das Verhältniss zwischen den Stickstoff und Sauerstoffatomen ist 1 : 2.57 was auf die Gegenwart der Säuren $C_nH_{2n-1}NO_4$ hindeutet. Andererseits ist das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff kleiner als 1 : 2.

Die directe Analyse der verschiedenen Amidogemische hat diese aus der Zusammensetzung gezogenen Folgerungen bestätigt.

Das Amidogemisch aus Ichtyocoll, Osseïn und Gelatin enthält:

Glycocoll 20—25 pCt.,
Alanin,
Butalanin,
Spuren Glutaminsäure,
Amidosäuren $C_nH_{2n-1}NO_{2(n=5 \text{ und } 6)}$ über 50 pCt.

Das Amidogemisch aus Chondrin enthält fast kein Glycocoll, dagegen Alanin, Butalanin, höhere Homologe, die entsprechenden Amido-

säuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$ und Säuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_4$.

Die Anzahl Moleküle Wasser, welche der gelatinartige Körper fixirt, ist kleiner als die Anzahl der Stickstoffatome.

Hr. Schützenberger hat nach dem Erhitzen von Wasser mit Schwefelkohlenstoff auf 200° in den erkalteten Röhren meist Krystalle beobachtet, welche nach Oeffnen der Röhren langsam verschwanden.

Hr. Schützenberger hat das Studium dieser Krystalle begonnen, welche man auch durch starkes Abkühlen einer Mischung von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf bereiten kann.

Hr. Schuster hat im Jahre 1872 behauptet, dass der Stickstoff aufhört das characteristische primäre Spectrum zu geben, wenn man ihn mit Natrium im Geissler'schen Rohre erhitzt. Er hat das primäre Spectrum (Linienspectrum), welches man alsdann erhält beschrieben und dasselbe als dem reinen Stickstoff angehörend ausgegeben; das primäre Spectrum gehört seiner Meinung nach einem Oxyde des Stickstoffs an, welche durch das Alkalimetall zerstört wird.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung der Versuche Schusters haben sich Zweifel über ihre Richtigkeit, oder vielmehr ihre richtige Deutung erhoben, und Hr. G. Salet hat neuerdings eine ganze Reihe Versuche angestellt, aus denen mit Bestimmtheit die Unrichtigkeit der Folgerungen Schusters hervorgeht.

Hr. Salet beweist, 1) dass man das primäre Spectrum des Stickstoffs auch bei Gegenwart erhitzten Natriums erzeugen kann; 2) dass das Verschwinden des Stickstoffspectrums durch das Verschwinden des Stickstoffs selbst bedingt ist, welcher unter dem Einfluss der electrischen Entladung vollkommen durch Natrium absorbirt wird; 3) dass nach Absorption des Stickstoffs, das Geissler'sche Rohr in der Kälte überhaupt kein Spectrum mehr liefert und den Funken nicht mehr durchlässt. In der Hitze zeigt das Rohr ein Linienspectrum, das dem Natrium angehört. Die von Schuster beschriebenen Linien fallen in der That fast alle mit den Linien zusammen, welche Natriumdampf im Geissler'schen Rohre zeigt.

Ich kann leider hier die sinnreichen Versuche nicht beschreiben, welche Hr. Salet zur Lösung der Frage erdacht hat, und auch nicht die mannigfaltigen Schwierigkeiten, welche er zu überwinden hatte, erwähnen; ich will jedoch zwei Punkte etwas näher berühren. Es ist schwierig wasserstofffreies Natrium zu erhalten, man muss das Metall lange im luftleeren Raume kochen lassen um alles Gas auszutreiben. Hr. Salet hat die Absorption des Stickstoffs durch Natrium bei Einwirkung der Electricität direct festgestellt; es bildet sich dabei ein schwarzbrauner Körper, welcher mit Wasser Ammoniak liefert.

Hr. Wurtz legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. van't Hoff über die Identität des Styrols und Cinnamols vor; eine Notiz über diese Untersuchungen ist schon in den Berichten erschienen.

Hr. Ch. Friedel hat Gelegenheit gehabt den Gastaldit, ein neues von Strüver entdecktes und von Cossa analysirtes Mineral mit dem Glaucophan von Syra und von Neu-Caledonien zu vergleichen, und gefunden, dass der Gastaldit nur durch die Dimension der Krystalle von dem Glancophan differirt. Beide verhalten sich gleich bei den Versnchen auf trocknem Wege, besitzen denselben Dichroïsmns, dieselben optischen Eigenschaften, und denselben Prismenwinkel, der sich demjenigen der Hornblende nähert.

Die Differenzen, welche die Analyse ergeben hat, können sich durch Beimischung fremder Mineralien erklären; die Analysen müssen vergleichsweise mit beiden Mineralien nnd mit gut gesonderten Stoffen wiederholt werden.

Akademie, Sitzung vom 24. Januar.

Erhitzt man nach den Versuchen der HHrn. H. St. Claire Deville und Debray in einem Schiffchen Cyankalinm mit Platinschwamm auf 500—600° und führt gleichzeitig in den kälteren Theil des Rohres warmes Wasser ein, so dass die Atmosphäre sich mit Wasserdampf anfüllt, so entwickelt sich Wasserstoff mit 4—12 pCt. Kohlenoxyd gemengt, und es bildet sich Platincyankalinm

$$4KCy + 2H^2O + Pt = PtCy^2 2KCy + 2KOH + H^2.$$

Die Verfasser zeigen, dass diese Reaction exothermisch ist.

Eine siedende Cyankaliumlösnng greift das Platin an; es entwickelt sich reines Wasserstoffgas nnd es entsteht Platincyankalium.

Cyanqnecksilber wird dnrch Platin nicht zersetzt; setzt man etwas Cyankalinm hinzu, so scheidet sich augenblicklich Quecksilber aus.

Hr. Berthelot hat die Reaction der Schwefelsäure anf die Alkohole thermisch untersncht nnd dabei folgende Zahlenresultate erhalten:

I. $\underset{\text{(verdünnt)}}{C_nH_{2n+2}O} + \underset{\text{(verdünnt)}}{SO_4H_2} = \underset{\text{(verdünnt)}}{C_nH_{2n+1}.SO_4H} + H^2O$

II. Lösnngswärmen von $C_nH_{2n+2}O$ im 100—120fachen Gew. Wasser

III. $\underset{\text{(rein)}}{C_nH_{2n+2}O} + \underset{\text{(rein)}}{SO_4H_2} = \underset{\text{(verdünnt)}}{C_nH_{2n+1}SO_4H} + \underset{\text{(flüssig)}}{H_2O}$

	I.	II.	III.
Methylalkohol	— 5.1 Cal.	+ 2.0 Cal.	+ 13.8 Cal.
Aethylalkohol	— 4.7 -	+ 2.54 -	+ 14.7 -
Propylalkohol	— 4.05 -	+ 3.05 -	+ 15.9 -
Isopropylalkohol	— 3.3 -	+ 3.45 -	+ 17.1 -
Isobutylalkohol	— 2.2 -	+ 2.88 -	+ 17.6 -
Amylalkohol	— 0.2 -	+ 2.80 -	+ 19.5 -
Glycerin	— 3.2 -	+ 1.51 -	+ 15.2 -

Die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung der Alkohole mit Schwefelsäure frei werden (Reaction III) sind wenig verschieden, sie nehmen langsam mit der Anzahl Kohlenstoffatome des Alkohol zu. Propylalkohol und Isopropylalkohol unterscheiden sich nur wenig. Lässt man rauchende Schwefelsäure auf Alkohol einwirken, so entsteht neben Aethylschwefelsäure eine beträchtliche Menge Isäthionsäure; bestimmt man das Verhältniss zwischen beiden, so lässt sich aus der beobachteten Totalwärme, die Bildungswärme der Isäthionsäure berechnen. Hr. Berthelot fand auf diese Weise:

$$\underset{\text{(verdünnt)}}{C_2H_6O} + \underset{\text{(verdünnt)}}{SO_4H_2} = \underset{\text{(verdünnt)}}{C_2H_5O \,.\, SO_3H} + H_2O \text{ absorbirt } 3.4 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{(rein)}}{C_2H_6O} + \underset{\text{(rein)}}{SO_4H_2} = \underset{\text{(verdünnt)}}{C_2H_5O \,.\, SO_3H} + \underset{\text{(fest)}}{H_2O} \text{ entwickelt } + 16.0 \text{ Cal.}$$

Hr. E. Jaquemin beschreibt folgenden Versuch. Taucht man Wolle in eine heisse, ammoniakalische Fuchsinlösung, welche bekanntlich fast farblos ist, so färbt sich die Wolle roth, Hr. Jaquemin wird die Ursache dieser Thatsache näher untersuchen.

Einer Arbeit der Hllrn. Schützenberger und Bourgeois über die gelatinartigen Körper habe ich oben schon Erwähnung gethan.

Hr. E. Tisserand bespricht den Einfluss der Kälte auf die Absonderung des Rahmes von der Milch und auf die Qualität der verschiedenen Produkte, welche die Milch liefert. Die Kälte soll in jeder Beziehung günstig wirken.

Hr. Salet beschreibt die Spectren des Natriums und Kaliums in Geissler'schen Röhren.

Akademie, Sitzung vom 31. Januar.

Hr. Berthelot bespricht heute die Bildung einiger Alkohole und des Aethers.

Aus der Bildungswärme der Isäthionsäure, aus Aethylen und aus Alkohol andererseits, lässt sich die Bildungswärme des Alkohols berechnen:

$$\underset{\text{(Gas)}}{C_2H_4} + \underset{\text{(flüssig)}}{H_2O} = \underset{\text{(flüssig)}}{C_2H_6O} \text{ entwicket } + 16.9 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{(Gas)}}{C_2H_4} + \underset{\text{(Gas)}}{H_2O} = \underset{\text{(Gas)}}{C_2H_6O} \text{ entwickelt bei } 100^0 + 16.7 \text{ Cal.}$$

Die Bildung des Alkohols aus Aethylen, Schwefelsäure und Wasser entwickelt ebenfalls Wärme.

Aether giebt mit rauchender Schwefelsäure Isäthionsäure; diese Reaction entwickelt im Mittel + 30.0 Cal.

$$\underset{\text{(flüssig)}}{(C_2H_5)_2O} + \underset{\text{(gelöst)}}{2SO_3} + H_2O = \underset{\text{(verdünnt)}}{2C_2H_5O \,.\, SO_3H} + \underset{\text{(flüssig)}}{H_2O}$$

entwickelt + 72.4 = 2 × 36.2 Cal.

Daraus kann man die Bildungswärme des Aethers aus Alkohol ableiten:

$$2\,C_2H_6O = (C_2H_5)_2O + H_2O \text{ absorbirt } - 0.3 \text{ Cal.}$$
(flüssig) (flüssig) (flüssig)

$$2\,C_2H_6O = (C_2H_5)_2O + H_2O \text{ entwickelt } + 3.0 \text{ Cal.}$$
(Gas) (Gas) (Gas)

Man kann ferner berechnen:

$$2\,C_2H_4 + H_2O = (C_2H_5)_2O \text{ entwickelt } + 36.5 \text{ Cal.}$$
(Gas) (Gas) (Gas)

Hr. Berthelot hat endlich die Bildung des Isopropylalkohols aus Propylen und Schwefelsäure thermisch untersucht, ist aber auf verschiedene Schwierigkeiten gestossen, welche die Resultate etwas unsicher machen. Dazu gehört besonders die theilweise Polymerisation des Propylens bei der Absorption des Gases durch Schwefelsäure; es wurden ungefähr 33 pCt. polymerisirt, so dass also nur 66 pCt. als Sulfosäure in Lösung gingen. Als annähernd kann gelten:

$$C_3H_6 + SO_4H_2 = C_3H_7SO_4H \text{ entwickelt } + 16.7 \text{ Cal.}$$
(verdünnt) (verdünnt)

$$C_3H_6 + H_2O = C_3H_8O \text{ entwickelt } + 16.5 \text{ Cal.}$$
(flüssig) (Isopropylalkohol)

Die Vereinigung von Wasser mit Propylen entwickelt, wie man sieht, fast dieselbe Wärmemenge, wie die Verbindung von Aethylen mit Wasser.

Nach Versuchen von Hrn. G. Witz kann man Quecksilber in einer Kältemischung bestehend aus gleichen Theilen lockeren Schnee's und auf — 18° abgekühlter, gewöhnlicher Salzsäure leicht zum Gefrieren bringen.

Hr. Fr. Goppelsröder beschreibt Versuche über die Electrolyse der Anilinsalze und über die dabei erhaltenen Farbstoffe, welche aus Gemengen von Anilinschwarz mit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslichen, gefärbten Körpern bestehen. Er beschreibt ferner die Eigenschaften und das Verhalten des auf electrolytischem Wege gewonnenen Anilinschwarzes.

Hr. Musculus hat früher ein Reagenspapier auf Harnstoff beschrieben, welches aus mit Harnferment getränktem Curcumapapier besteht; ein solches Papier färbt sich in einer harnstoffhaltigen Flüssigkeit nach einiger Zeit braun. Heute giebt er eine nähere Beschreibung des Harnfermentes, welches er aus dem schleimigen, ammoniakalischen Harn an Blasencatarrh leidender Kranken durch Alkohol direct niederschlägt. In dem gewaschenen Niederschlage können mit dem Mikroskope keine morphologischen Gebilde nachgewiesen werden, ein Beweis, dass das Harnferment nicht zu den geformten Fermenten gehört.

Das durch Alkohol niedergeschlagene und getrocknete Ferment hat nichts an seiner Wirksamkeit eingebüsst; es ist in Wasser löslich und die Lösung kann filtrirt werden. Essigsäure fällt es aus dieser

Lösung, verändert es aber tief, denn es ist alsdann unwirksam geworden; alle Säuren, selbst in sehr verdünntem Zustande zerstören das Ferment augenblicklich.

Hitze zerstört es ebenfalls leicht; selbst in trocknem Zustande widersteht es nicht 80°.

Das Harnferment ist, wie man sieht, ein lösliches Ferment und verhält sich wie Diastase, Ptyalin etc.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Februar.

Hr. M. Nevole hat das bei 148° siedende Butylenbromid durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat in das entsprechende Butylglycol übergeführt. Dasselbe siedet gegen 180°.

Hr. Nevole theilt sodann die ersten Resultate einer in Gemeinschaft mit Hrn. Tscherniak begonnenen Untersuchung über die Verwandlung des Cyanäthylens in ein Butylglycol mit. Sie bereiten das Cyanäthylen in der bekannten Weise, haben jedoch die Reinigung bedeutend vereinfacht, indem sie das Rohprodukt direct der Destillation im luftverdünnten Raume unterwerfen. Man erhält den Körper sofort rein in Gestalt einer weissen, amorphen, bei 54.5° schmelzenden Masse; das Simpson'sche Produkt war noch unrein, denn es besass eine gelbe Farbe und schmolz schon bei 37°. Sie sind soeben mit der Hydrogenation des Cyanäthylens beschäftigt nnd werden bald Weiteres über das entstehende Butylendiamin mittheilen.

Hr. A. Le Bel macht einige kritische Bemerkungen über die Arbeit des Hrn. B. Bakhoven über die Amylalkohole. Letzterer Chemiker will ans dem Fuselöl einen rechtsdrehenden Amylalkohol isolirt haben und zwar nach zwei verschiedenen Methoden, welche nach Le Bel Widersprüche enthalten.

Durch mehrfach wiederholte Destillation des Alkohols über Natronhydrat steigt der Siedepunkt nicht auf 133—134°, wie Hr. Bakhoven behauptet; Chapmann und der Verfasser haben niemals etwas ähnliches beobachtet; letzterer hat jedoch dargethan, dass bei diesen wiederholten Destillationen sich Amyläther bildet, welcher vielleicht die Ursache der Rechtsdrehung und des höheren Siedepunktes des Produktes von Bakhoven ist.

In der zweiten Methode wird Amylalkohol von 125—135° übergehend (also sehr unrein) mit bestimmten Mengen Schwefelsäure vermischt; die Flüssigkeit soll sich nach einiger Zeit in 2 Schichten trennen, welche die beiden isomeren, rechts- und linksdrehenden Alkohole enthalten sollen. Hrn. Le Bel ist es nicht gelungen, diesen Versuch zu wiederholen.

Der rechtsdrehende Alkohol von Bakhoven, wenn er exisirt, was bis jetzt zweifelhaft ist, wäre ein fünfter Amylalkohol, während

die Theorie nur vier voraussieht, welche alle bekannt sind. Er kann nicht der rechtsdrehende, dem linksdrehenden entsprechende isomere Alkohol sein, denn er besitzt weder dieselben physikalischen noch chemischen Eigenschaften.

Hr. Delachanal zeigt der Gesellschaft ein Modell des Apparates, welchen er mit Hrn. Mermet zur leichten und continuirlichen Erzeugung der Funkenspectren construirt hat, vor.

Die HH. E. Willm und Ch. Girard berichten über einige Metamorphosen der methylirten Rosaniline. Bekanntlich hat Hr. Hofmann Monomethylrosanilin (sehr rothes Violett) durch Oxydation des Methylanilins durch Chlorkupfer dargestellt und auf ähnliche Weise aus Dimethylanilin Trimethylrosanilinmethylat erhalten:

$$3\,C_6H_5(CH_3)HN + 3O = C_{20}H_{18}(CH_3)N_3 \,.\, H_2O + 2H_2O$$

und

$$3\,C_6H_5(CH_3)_2N + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \,.\, CH_3OH + 2H_2O.$$

Ein Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin könnte hiernach Trimethylrosanilin erzeugen, was der Versuch in der That bestätigt hat.

$$C_6H_5(CH_3)HN + 2\,C_6H_5(CH_3)_2N + 3O$$
$$= C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3\,H_2O.$$

Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Rosanilin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf Trimethylrosanilinmethylat einwirken lässt. Die frische Lösung ist blau, wird jedoch nach und nach immer röther und erreicht endlich einen rothvioletten Ton; sie enthält alsdann Mono-, Di- und Trimethylrosanilin, aber keine Methylate (Ammoniumverbindungen) mehr.

$$C_{20}H_{19}N_3 \,.\, H_2O + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \,.\, 2CH_3OH$$
$$= C_{20}H_{17}(CH_3)_2N_3 + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3\,H_2O$$

und

$$2\,C_{20}H_{19}N_3 \,.\, H_2O + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \,.\, 2CH_3OH$$
$$= 2\,C_{20}H_{18}(CH_3)N_3 + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 4\,H_2O.$$

Aus diesen Versuchen ersieht man, wie beweglich die äusseren Methylgruppen (Ammoniumgruppen) der Methylrosaniline sind. Eine ähnliche Wanderung des Methyls findet vielleicht auch bei den Ammoniumverbindungen des Anilins statt und die Verfasser haben das Studium des Anilins auf Dimethylanilinchlormethylat (Phenyltrimethylammoniumchlorid) $C_6H_5(CH_3)_3N \,.\, CH_3Cl$ begonnen.

Akademie, Sitzung vom 7. Februar.

Hr. Berthelot betrachtet heute die Bildung einiger Aether vom thermischen Standpunkte aus.

Aethyl-, sowie Methyloxalsäureäther werden in der Kälte in wenigen Minuten durch concentrirte Natronlauge vollkommen verseift. Be-

stimmt man die dabei entwickelte Wärmemenge und ermittelt man ferner die Auflösungswärme des Reactionsproductes in Wasser, ferner die Auflösungswärme der Natronlauge und endlich die Neutralisationswärme der Oxalsäure durch Natron, so hat man alle Factoren um die Zersetzungswärme des Oxalsäureäthers durch Wasser berechnen zu können.

$$\underset{\text{(rein)}}{(C_2H_5)_2C_2O_4} + \underset{\text{(flüssig)}}{2\,H_2O} = \underset{\text{(verdünnt)}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{(verdünnt)}}{2\,C_2H_6O}$$

entwickelt + 6.58 Cal.
und umgekehrt

$$\underset{\text{(rein)}}{2\,C_2H_6O} + \underset{\text{(fest)}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{(rein)}}{(C_2H_5)_2C_2O_4} + \underset{\text{(flüssig)}}{2\,H_2O}$$

absorbirt — 3.79 Cal.

Für den Methyloxalsäureäther (fest) findet man in der ersten Reaction eine Absorption von — 0.1 Cal. und in der zweiten Reaction eine Wärmeentwickelung von + 1.6 Cal.

Die Bildungswärme des Aethylessigsäureäthers hat Hr. Berthelot aus der Reactionswärme des Chloracetyls auf absoluten Alkohol berechnet, nachdem er sich vergewissert, dass diese Reaction, welche + 9.9 Cal. entwickelt, nur Essigäther und Salzsäure liefert, welche sich einfach in dem überschüssigen Alkohol auflöst, ohne merkliche Mengen Chloräthyl zu bilden.

$$\underset{\text{(gelöst)}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{(gelöst)}}{C_2H_6O} = \underset{\text{(gelöst)}}{C_2H_3O_2C_2H_5} + H_2O \text{ absorbirt} - 1.8 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{(flüssig)}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{(rein)}}{C_2H_6O} = \underset{\text{(rein)}}{C_2H_3O_2\,.\,C_2H_5} + \underset{\text{(flüssig)}}{H_2O} \text{ absorbirt} - 2.0 \text{Cal.}$$

Berechnet man alles auf den Gaszustand, so ergiebt sich eine Absorption von — 6.6 Cal.

Für das salpetersaure Aethyl hat Hr. Berthelot schon früher gefunden:

$$\underset{\text{(rein)}}{C_2H_6O} + \underset{\text{(rein)}}{NO_3H} = \underset{\text{(rein)}}{C_2H_5\,.\,NO_3} + \underset{\text{(flüssig)}}{H_2O} \text{ entwickelt} + 5.8 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{(gelöst)}}{C_2H_6O} + \underset{\text{(gelöst)}}{NO_3H} = \underset{\text{(gelöst)}}{C_2H_5\,.\,NO_3} + H_2O \text{ absorbirt} - 3.0 \text{ Cal.}$$

Für Glycerin hat Hr. Berthelot in ähnlicher Weise erhalten:

$$\underset{\text{(rein)}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{(rein)}}{3NO_3H} = \underset{\text{(rein)}}{C_3H_5(NO_3)} + 3\,H_2O \text{ entwickelt} + 13.0 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{(gelöst)}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{(gelöst)}}{3NO_3H} = \underset{\text{(rein)}}{C_3H_5(NO_3)_3} + 3\,H_2O \text{ absorbirt} - 10.0 \text{ Cal.}$$

Für die Bildung des Hexanitromannits giebt Hr. Berthelot die Zahlen + 21.2 Cal. und — 17.1 Cal. (für die Reaction zwischen den gelösten Körpern).

Hr. Reboul beschreibt ein zweites gechlortes Propylen, welches

er durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei 100° auf Chlorpropyliden (aus Propylaldehyd und Phosphorchlorid) dargestellt hat.

$$CH_3 - CH_2 - CHCl_2 = HCl + CH_3 - CH \equiv CHCl.$$

Dasselbe siedet bei 33—35°, während das isomere aus Methylchloracetol gegen 24° destillirt. Mit Brom liefert es ein bei 177—177.5° siedendes Dibromid

$$C_3H_5ClBr_2.$$

Das gewöhnliche Chlorpropylen liefert unter dem Einflusse des Kalis gleichzeitig die beiden isomeren gechlorten Propylene; das Produkt besitzt keinen constanten Siedepunkt. Dieselbe Bemerkung gilt für das von Friedel und Silva aus Chlorbrompropylen bereitete Chlorpropylen, was beweist, dass das Chlorbrompropylen selbst ein Gemisch der Körper

$$CH_3 - CHBr - CH_2Cl \text{ und } CH_3 - CHCl - CH_2Br$$

ist. Die letztere Verbindung scheint die Hauptmasse zu bilden.

Hr. A. Rosenstiehl hat versucht reines Anilin zu bereiten und ist dabei auf ganz unerwartete Schwierigkeiten gestossen; er ist nicht dahin gelangt, das Anilin von Orthotoluidin vollständig zu befreien. Weder wiederholte Krystallisation der Anilinsalze in Wasser, Alkohol oder Aether, noch die Darstellung der Base aus mit grösster Sorgfalt gereinigtem Benzol oder die Zersetzung reiner Anthranilsäure haben zu dem gewünschten Resultate geführt. Die langsame Oxydation des Anilins an der Luft scheint die beste Methode zu sein, um diese kleinen Mengen Orthotoluidin zu entfernen.

Aus diesen ungünstigen Resultaten kann man auf die Schwierigkeit schliessen, welche die Entfernung des Paratoluidins darbietet, das sich durch die Eigenschaften seiner Salze viel mehr dem Anilin nähert; leider kennt man bis jetzt noch keine empfindliche Reaction, um die Gegenwart dieses Körpers in viel Anilin nachzuweisen.

Ihr Correspondent erlaubt sich zwei kleine Bemerkungen zu machen. Hr. Darmstädter hat vor Kurzem der Gesellschaft reines krystallisirtes Glycerin vorgezeigt, dessen Thaupunkt er zu + 10° angiebt. Diese Angabe ist zu niedrig, denn Ihr Correspondent hat im vergangenen Jahre ebenfalls krystallisirtes Glycerin dargestellt, aber dessen Erstarrungspunkt bei + 17° liegend gefunden. Durch theilweises Krystallisirenlassen, rasches Abpressen der Krystalle und Liegenlassen derselben auf porösen Platten in trockner Luft konnte dieser Erstarrungspunkt nicht erhöht werden (siehe diese Ber. VIII, S. 643).

Hr. Bannow hat beträchtliche Mengen krystallisirter Ameisensäure vorgezeigt und den Schmelzpunkt derselben zu + 2° angegeben. Auch dieser Punkt ist zu niedrig; die fragliche Säure enthielt wohl noch etwas Wasser. Ihr Correspondent hat nämlich schon vor mehreren Jahren Gelegenheit gehabt, eine grössere Menge reiner Amei-

sensäure (nahezu 2 Kilogrm.) zu bereiten und dieselbe sehr sorgfältig durch theilweises Krystallisirenlassen zu reinigen. Der Schmelzpunkt des Produktes lag bei + 7°; sehr geringe Mengen Wasser drückten ihn sogleich bedeutend herunter. Hr. Berthelot hat für den Schmelzpunkt der reinen Ameisensäure sogar eine noch etwas höhere Zahl + 8.6° gefunden.

100. H. Hübner: Erklärung.

(Eingegangen am 6. März.)

Auf meine Abwehr in diesen Berichten (VIII, 568) hat Hr. Kolbe in Leipzig mit einer „Verständigung" geantwortet (Journal f. pract. Chemie 1875, 426), in der er mich mit persönlichen Schmähungen überschüttet und erklärt, er vermöge meinen Erörterungen (Ann. Chem. 169, 56) nicht zu folgen.

Ich zweifle nicht an der Aufrichtigkeit der Versicherung des Hrn. Kolbe, mein wissenschaftlicher Standpunkt und meine gesellschaftlichen Gewohnheiten überheben mich aber der Aufgabe, auf diese Verunglimpfungen zu antworten.

Göttingen, den 4. März 1876.

101. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 180, Heft 1 u. 2.)

Claisen, L. Beiträge zur Kenntniss der Condensationsproducte des Acetons (Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.) S. 1.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig:

1. Fittig, Rud. und Siepermann, W. Beiträge zur Kenntniss der Chinone. S. 23.
2. Mielck, Bertram. Ueber die Constitution der Terebinsäure und Brenzterebinsäure. S. 45.
3. Hempel, Carl. Ueber die Oxydationsproducte des Terpins. S. 71.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

Limpricht, H. Ueber die Constitution der drei Amidosulfobenzolsäuren. S. 88.

Goslich, C. Ueber die Parabromsulfobenzolsäure. S. 93.

Derselbe. Ueber die Parachlorsulfobenzolsäure. S. 106.

Kieselinsky, E. Ueber die Metachlorsulfobenzolsäure. S. 108.

Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich:

Untersuchungen über die Verschiedenheiten der primären, secundären und tertiären Nitroverbindungen. S. 111.

Meyer, Victor und Tscherniak, J. Ueber die Bromderivate der Nitropropane. S. 112.

II. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. 25, Heft 1.)

III. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 219, Heft 4 n. 5.)

Ungerer, Albert. Das chemische Holzstoff-Verfahren. S. 367.
Arzberger. Präcisionswage mit einer Vorrichtung zum Umwechseln der Gewichte bei geschlossenen Wagekasten. S. 402.
Morton. Ein Bunsen'scher Brenner ohne Rückschlag. S. 408.
Weinhold, Adolf, F. Ueber die Untersuchung des Nutzeffectes von Kesselfeuerungen mit Hilfe des Winkler'schen Gasanalysenapparates. (Schluss.) 409. S. 472.
Dollfus, Ernst. Die Fabrikation des essigsauren Natron und der reinen Essigsäure aus Holzessig. (Schluss.) S. 423.
Fandel, M. Ueber Cellulose-Fabrikation. S. 428.
Fleury, G. Untersuchungen über den Einfluss von Säuren und Salzen auf die Inversion des Rohrzuckers. S. 436.
Anthon, Fr. Ueber den Dextringehalt verschiedener Sorten von käuflichen Stärkesyrupen. S. 437.

IV. Comptes rendus.

(T. LXXXII, No. 1 — 7.)

Berthelot. Nouvelles recherches thermiques sur la formation des composés organiques; acétylène. p. 24.
Duchartre, P. Dernières reflexions au sujet de la production des matières saccharoïdes dans les végétaux. p. 30.
Pierre, Is., et Puchot, Ed. Nouvel hydrate cristallisé d'acide chlorhydrique. p. 45.
Rosenstiehl, A. Recherches sur le rôle des acides dans la teinture avec l'alizarine et ses congénères. p. 86.
Millot. Sur les phosphates de sesquioxyde de fer et d'alumine. p. 89.
Oechsner, W., de Coninck. Sur un alcool hexylique secondaire. p. 92.
Roussille, A. Sur l'assimilabilité des phosphates fossiles et sur le danger de l'emploi exclusif des engrais azotés. p. 94.
Bertrand, A. Sur la préparation de l'acide bromhydrique gazeux. p. 96.
Bernard, A. Critique expérimentale sur la formation de la matière sucrée dans les animaux. p. 114.
Berthelot. Recherches sur l'aldéhyde. p. 119.
— Union des carbures d'hydrogène avec les hydracides et les corps halogènes. p. 122.
Chatin, Ad. Des causes d'insuccès, dans la recherche des minimes quantités d'iode. p. 128.
Sedan adresse un Mémoire portant pour titre: „Étude expérimentale sur l'antagonisme des sulfates de quinine et de strychnine." p. 159.
Guyard, A., adresse l'analyse d'une chaux ayant servi à l'épuration du gaz d'éclairage. p. 159.
Lecoq de Boisbaudran. Sur le spectre du gallium. p. 168.
Berthelot. Action de l'acide sulfurique fumant sur les carbures d'hydrogène. p. 185.
Müntz, A. Transformation du sucre de canne dans les sucres bruts et dans la canne à sucre. p. 210.
Girard, Aimé, et Laborde. Sur l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux. p. 214.
Salet, G. Sur le spectre de l'azote et sur celui des métaux alcalins, dans les tubes de Geissler. p. 223.
Landolph, Fr. Sur des dérivés nouveaux de l'anéthol. p. 226.
Coquillion, J. J. Sur la synthèse du noir d'aniline. p. 228.
Deville, H. Sainte Claire, et Debray, H. De la décomposition de l'eau par le platine. p. 241.
Berthelot. Action de l'acide sulfurique monohydraté sur les alcools. p. 248.
Jacquemin, E. Action de l'ammoniaque sur la rosaniline. p. 261.
Schutzenberger, P., et Bourgeois, A. Recherches sur la constitution des matières collagènes. p. 262.

Salet, G. Sur le spectre de l'azote et sur celui des métaux alcalins, dans les tubes de Geissler. p. 274.

Berthelot. Recherches thermiques sur la formation des alcools et sur l'éthérification. p. 293.

Witz, G. Sur la congélation du mercure par l'emploi du mélange de neige et d'acide chlorhydrique. p. 329.

Regnault. Observation relative à la Communication précédente de G. Witz. p. 330.

Goppelsroeder, Fr. Sur le noir d'aniline électrolytique. p. 331.

Musculus. Sur le ferment de l'urée. p. 333.

Maumené, E. J. Sur les éléments du sucre inverti et leur présence dans les sucres commerciaux.

Becquerel. Sur les actions chimiques produites au moyen des décharges d'un appareil d'induction. p. 353.

— Sur les réductions métalliques produites dans les espaces capillaires. p. 354.

Berthelot. Sur la formation des éthers. p. 356.

Reboul. Sur un propylène chloré. p. 377.

Rosenstiehl, A. Des difficultés que présente la préparation de l'aniline pure. p. 380.

Tscherniak, J. Sur les produits de l'action du chlorure de chaux sur les amines. p. 382.

Berthelot. Sur les éthers des hydracides. p. 397.

— Sur la formation des amides. p. 399.

— Sur l'hyposulfite de potasse. p. 400.

Rosenstiehl, A. Sur les rosanilines isomères. p. 415.

Girard, Aimé, et Laborde. Sur l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux. p. 417.

Maumené, E. J. Sur un élément nouveau de la détermination des chimi-calories. p. 418.

Duval, J. Sur un acide nouveau préexistant dans le lait frais de jument. p. 419.

Mathieu, E., et Urbain, V. Réponse à une Note précédente de Arm. Gautier, relative au rôle de l'acide carbonique dans la coagulation du sang. p. 422.

V. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(T. XXV, No. 4.)

Schutzenberger, P. Suite et fin du troisième Mémoire sur les matières albuminoïdes. p. 147.

Tscherniak, J. Sur les produits de l'action du chlorure de chaux sur les amines (Première note). p. 160.

Scheurer-Kestner, A. Sur la composition des gaz provenant de la combustion des pyrites. p. 168.

van't Hoff, J. H. Sur l'huile volatile du styrax. p. 175.

Cleve. Correspondance suédoise. p. 177.

VI. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(Band VIII, No. 1.)

Lebedeff, A. Ueber die synthetische Brenztraubensäure. S. 10.

Markownikoff, W. Ueber das Aceton im Harn der Diabetiker. S. 14.

— Ueber die Gesetze der Bildung directer Verbindungen durch die organischen ungesättigten Molecule. S. 16.

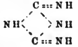
Butlerow, A. Ueber den Milchsaft von Cynanchum acutum. S. 30.

— Ueber die Umwandlung gewisser Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die entsprechenden Alkohole. S. 32.

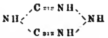
Wagner, G. Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf den Aldehyd. S. 37.

Berichtigungen.

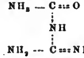
Heft 1, Seite 84, Zeile 8 v. o. lies: „Aplysien“ statt „Aplydien“.
- - 84, - 22 v. o. lies: „Ozonisator“ statt „Ozonigator“.
Heft 2, - 139, - 3 v. u. lies: „Endprodukte“ statt „Endpunkt“.
- - 140, - 2 v. o. lies: „erkennbar“ statt „denkbar“.
Heft 3, - 231, - 5 v. u. lies: „rhomboëdrischen“ statt „rhombischen“.
- - 233, - 8 v. u. lies: „das salzsaure Salz darstellt und dieses mit essigsaurem Kali zersetzt“ statt „das salzsaure Salz mit essigsaurem Kali zersetzt“.
- - 234, - 18 v. o. lies: „$C_4N_4H_5ONaOHH_2O$“ statt „$C_4N_4H_4ONaOHH_2O$“.
- - 234, - 16 und 20 v. o. lies: „Guanids“ statt „Guanidins“.
- - 237, - 14 v. o. lies: „Br 61.80“ statt „Br 61.08“.
- - 237, - 28 v. o. lies: „+ 3 HBr“ statt „+ HBr“.
- - 248, - 3 v. o. lies:



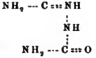
statt



- - 248, - 8 v. o. lies:



statt



- 248, - 4 v. u. lies: „Persulfosäure“ statt „Perusulfosäure“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. März.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 13. März 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt. Im Namen beider Secretäre bemerkt Hr. Oppenheim, dass unter den in der letzten Sitzung aufgenommenen Mitgliedern sich ein Name mit der unvollständigen Adresse New-York befinde. Es sei bei der wachsenden Anzahl der Meldungen den Secretären unmöglich, Adressen der Mitglieder nachzuforschen, wenn die Vorschläge sie nicht in richtiger und vollständiger Weise angeben. Mitglieder mit unvollständiger Adresse seien in jeder practischen Hinsicht für die Gesellschaft so gut wie nicht vorhanden. Ebenso verhalte es sich sehr häufig mit Namen, welchen die Vornamen nicht hinzugefügt werden. Es sei dringend zu wünschen, dass derlei Auslassungen fortan vermieden würden; andernfalls werde den Secretären nichts übrig bleiben, als bei dem Vorstande zu beantragen, dass unvollständige Vorschläge als nicht eingelaufen behandelt werden. Ferner sei die folgende Correctur zu erwähnen: statt Wittelhöfer sei der Name eines in der vorigen Sitzung aufgenommenen Mitgliedes Wittelshöfer zu schreiben.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:
Hr. Robert Hirsch, Potsdamer Strasse 113, Villa II;

2) als auswärtige Mitglieder:
die Herren:

Dr. Ph. Bendler, Fabrikbesitzer in Monzingen bei Kreuznach,
Dr. J. A. Norblad, Chemiker an der Porcellanfabrik Rorstrand in Stockholm,
Dr. Olof Hammersten, Professor der medicinischen Chemie, | an der Universität Upsala,
Dr. A. W. Cronander, Docent, | an der Universität Upsala,
Dr. Otto Pettersson, Docent, | an der Universität Upsala,
Dr. A. G. Eckstrand, Docent, | an der Universität Upsala,
Dr. Severin Jolin, Docent, | an der Universität Upsala,
Milan Névole, Laboratoire de Chimie de l'Ecole de Médecine, Paris,

Gustav Niederist, Assistent, Heinrich Bum, Julius Donac, Anton Meissner,	Chemisches Laboratorium der Universität Wien.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Will. Dittmar: *A Manual of Qualitative Chemical Analysis. Edinburgh*, 1876. (Vom Verf.)

Joh. Tollinger: Ueber die beim Lösen des salpetersauren Ammoniaks im Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen und deren Verwerthung bei Verwendung dieses Salzes zu Kältemischungen. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Pfaundler: Ueber das Wachsen und Abnehmen der Krystalle in ihrer eigenen Lösung und in der Lösung isomorpher Salze. (Sep.-Abdr. vom Verf.)

Pfaundler: Auszug aus dem Vortrage: „Ueber den Kampf um's Dasein unter den Molekülen". (Vom Verf.)

Jahrbuch der K. K. Seidenbau-Versuchsstation in Görz. Für das Jahr 1873.

Als Austausch:

Archiv der Pharmacie. 2. Heft. Februar.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 3. März.
Chemisches Centralblatt. No. 9, 10, 11.
Deutsche Industriezeitung. No. 9, 10.
Journal für praktische Chemie. Bd. XIII, Heft 1, 2, 3.
Der Naturforscher. Februar 1876.
Polytechnisches Notizblatt. No. 4, 5.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 3.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 5.
Moniteur scientifique Quesneville. Mars 1876.
Revue scientifique. No. 36, 37.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 8, 9.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. II.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 8, 9.

Mittheilungen.

102. A. Ladenburg: Entgegnung.

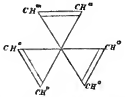
(Eingegangen am 18. Februar.)

Zunächst spreche ich mein Bedauern aus, auf die Abhandlung des Hrn. Hübner geantwortet zu haben; hätte ich seinen wissenschaftlichen Standpunkt früher genau gekannt, so hätte ich geschwiegen. Ich werde mich deshalb auch hier sehr kurz fassen.

Die letzten Angriffe des Hrn. Hübner sind ohne Belege geführt, und ich kann sie daher als grundlose Beschuldigungen zurückweisen. Wenn er sagt, dass meine Beweise auf gewissen Annahmen beruhen,

und dass er sie deshalb nicht anerkennen könne, so betone ich hier nochmals, dass diese meine Beweise sich stützen auf die Atomtheorie, die Theorie der Substitutionen und auf die Grundlage der Valenztheorie. Ich bin also weit entfernt an die „Unfehlbarkeit" meiner Beweise zu glauben. Wenn aber Hr. Hübner diesen Beweisen Betrachtungen gegenüber stellen zu können glaubt, welche die Unrichtigkeit jener darthun sollen, so möchte ich ihm hier zeigen, dass er damit gegen die einfachsten Principien der Logik verstösst.

Hr. Hübner nimmt „zur Erläuterung dieser Verhätnisse" das folgende Benzolschema an, darin sind nach ihm dem Wasserstoff H^a gegenüber dreierlei H-Atome zu unterscheiden.

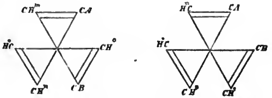


1) Wasserstoff H^n (die zugehörigen C-Atome sind direct und einfach gebunden).

2) Wasserstoff H^m (die zugehörigen C-Atome sind doppelt gebunden).

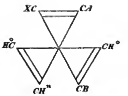
3) 3 Wasserstoffe H^o (die zugehörigen C-Atome sind nicht in unmittelbarer Bindung).

Für Hrn. Hübner sind also 2 Bisubstitutionsderivate A B folgender Formeln indentisch.

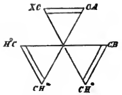


Hr. Hübner wird aber vielleicht[1]) zugeben, dass identische Körper durch Substitution desselben H-Atoms durch dasselbe Element identische Produkte liefern müssen. Denken wir uns nun den Wasserstoff H^m durch X substituirt, so haben wir

[1]) Ganz sicher bin ich deshalb nicht, weil Hr. Hübner directe Widersprüche der stärksten Art zu vereinigen versteht, was in seiner letzten Abhandlung sehr frappant illustrirt wird (Vergl. S. 158, Zeile 3 mit Zeile 15).



und



Die Identität dieser beiden Formeln steht aber in directem Widerspruch mit den Postulaten des Hrn. Hübner.

---

103. H. Hill: Ueber die Aether der Harnsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Herrn A. W. Hofmann.)

Die Aether der Harnsäure scheinen bis jetzt wenig die Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben. 1864 hat Drygin[1]) den Di- und Triäthyläther dargestellt. Leider ist mir die Originalabhandlung nicht zugänglich, aber nach dem in dem Handbuch von Gmelin[2]) und dem Jahresbericht für 1864[3]) gegebenen Auszug will es mir scheinen, dass er diese Verbindungen keiner sehr eingehenden Untersuchung unterworfen hat. Ich habe daher das Studium der Harnsäureäther in der Hoffnung aufgenommen, dass ihre Derivate und Zersetzungsprodukte einiges Licht auf die Constitution der Harnsäure werfen werden. Ich erlaube mir der Gesellschaft die wenigen Resultate, die ich erhalten habe, vorzulegen.

Methylharnsäure $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$. Trocknes, harnsaures Blei wurde im zugeschmolzenen Rohr mit einem Molekül Jodmethyl, welches mit dem doppelten Gewichte Aether verdünnt war, 12 bis 16 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das Produkt wurde, nachdem der Aether verjagt war, mit kochendem Wasser behandelt, vom unzersetzten Bleisalz abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff entbleit und heiss vom Bleisulfid abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet das Filtrat Krystalle des neuen Körpers ab, welche in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden.

Die bei 100° getrocknete Substanz verliert, auf 150° erhitzt, 5.57 pCt. Wasser, $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O erfordert 4.71 pCt.

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 8, 28, 49, 118, 121.
[2]) Gmelin, Suppl. II, 1026.
[3]) Jahresbericht 1864, 629.

Die bei 150° getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_6N_4O_2$.
C	39.67	39.56
H	3.42	3.30
N	30.35	30.77.

Eigenschaften. Kleine, dünne Prismen, wahrscheinlich des orthorhombischen Systems, oft an dem einen Ende zugespitzt oder auch spindelförmig. Der Körper wird nicht in den Grenzen des Quecksilberthermometers flüssig, aber bei höherer Temperatur schmilzt er unter vollständiger Zersetzung und ohne bemerkbare Sublimation. Er ist in ungefähr 250 Theilen siedenden Wassers löslich, beinahe unlöslich in kaltem Wasser oder siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Seine wässerige Lösung röthet Lackmus schwach. Er löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge und wird durch Salzsäure aus kalten, concentrirten Lösungen als gelatinöser, aus heissen oder verdünnten Lösungen als krystallinischer Niederschlag wieder ausgefällt. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht und lässt ihn scheinbar unverändert beim Verdünnen auskrystallisiren; er giebt die Murexidreaction.

Aus alkalischen Lösungen scheidet Alkohol einen schweren Niederschlag des betreffenden Alkalisalzes aus, dessen wässerige Lösung verschiedene Metallsalze fällt. Diese Salze werden jetzt im hiesigen Laboratorium untersucht.

Methylharnsäure und Salzsäure. Obschon Emmerling[1]) bei seiner Synthese des Glycocolls aus Cyangas und Jodwasserstoffsäure es möglich gemacht hat Strecker's[2]) gut bekannte Reaction neu zu interpretiren, so schien es mir von Wichtigkeit, die Zersetzungsprodukte der Methylharnsäure zu bestimmen, wenn ich an Stelle der Jodwasserstoffsäure bei 0° gesättigte Salzsäure anwandte. Oeffnet man die Röhren, nachdem man sie eine Zeit lang auf 170° erhitzt hat, so entweicht ein Gas, welches ich als Kohlensäure erkannte. Die flüssige Säure wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Bleihydrat im Dampfstrom so lange gekocht, als das Destillat noch alkalisch reagirte. Das ammoniakalische Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die zurückbleibende Salzmasse mit kleinen Mengen von kaltem, absoluten Alkohol behandelt. Diese alkoholische Lösung wurde von dem ungelösten Ammoniumchlorid abfiltrirt und hinterliess beim Verdampfen eine weisse Krystallmasse, die die Isocyanürreaction gab.

[1]) Diese Ber. VI, 1351.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, S. 142.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Platinsalz zeigte sich bei der Analyse als Methylaminplatinchlorid.

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	41.82	41.61.

Aus dem Rückstande konnte man leicht Glycocoll mit seinen charakteristischen Eigenschaften auf dem gewöhnlichen Wege isoliren.

Das daraus bereitete Kupfersalz gab bei 125—130° getrocknet

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	7.66	7.85.

Die Analyse der trocknen Substanz gab:

	Gefunden.	Berechnet.
CuO	37.43	37.55.

Unter denselben Bedingungen also, wo Harnsäure Ammoniak und Glycocoll giebt, entsteht aus der Methylharnsäure Methylamin, Ammoniak und Glycocoll.

Ich bin jetzt mit dem Studium dieser Verbindungen und anderer Harnsäureäther beschäftigt und hoffe der Gesellschaft nächstens weitere Mittheilungen machen zu können.

Cambridge, Mass., 3. Februar 1876.

Organ. Laborat., Harvard University.

---

104. Br. Radziszewski: Ueber normalen Phenyläthylalkohol.

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich gezeigt habe (diese Berichte), dass man aus Phenylbromäthyl, Phenylisoäthylalkohol, $C_6H_5 - CH(OH)CH_3$, erhält, beschloss ich, den normalen Phenyläthylalkohol aus dem Aldehyd der Phenylessigsäure darzustellen. Zu dem Zwecke unterwarf ich Phenylessigsaures Calcium mit ameisensaurem Calcium gemengt der trockenen Destillation. Aus dem Destillat, einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit, sonderte sich nach dreimaliger Rectification ein zwischen 203—207° C. siedender Theil ab, der sich beinahe vollständig mit saurem schwefligsauren Natrium verband. Eine genauere Ermittlung des Siedepunkts war unmöglich, weil dieser Aldehyd, wie es schon Cannizzaro beobachtet hatte, bei jedesmaliger Destillation theilweise zersetzt wird, indem sich anfangs etwas Wasser bildet, und im Kolben bleibt eine dicke, braune Flüssigkeit, die einen sehr hohen Siedepunkt besitzt, zurück. Der auf diese Weise mehr oder weniger gereinigte Phenylessigsäurealdehyd, besonders der zwischen 205—207° C. siedende Theil bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von 1.085 spec. Gew. und einem durchdringenden, charakteristischen Geruche, reducirt die Silbersalze und bildet mit saurem schwefligsauren Natrium eine

feste, in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindnng, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, 9.21 pCt. Natrium enthält (berechnet für $C_8 H_8 O . Na H SO_3 + H_2 O = 9.50$ pCt. Na).

Der Aldehyd (die Portion siedend zwischen 203—207°) in wässerigem Alkohol aufgelöst, wurde der Einwirkung von 2 pCt. Natriumamalgam unterworfen, wobei die alkoholische Lösnng von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure neutralisirt wurde. Nach einigen Tagen der Einwirkung wurde die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und nach Trennnng von der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet nnd rectificirt. Auf diese Weise wurde leicht eine bei 211—212° C. constant siedende Flüssigkeit erhalten und in der Retorte blieb ein fester, schwer in Alkohol, leichter in Aceton löslicher Körper, der in dünnen Nadeln auskrystallisirte. Diese letzte Verbindung wurde wegen ihrer zu geringen Menge nicht näher untersucht. Der bei 211—212° C. siedende Theil ergab bei der Analyse die der Formel $C_8 H_{10} O$ entsprechenden Zahlen. Dieser Alkohol wurde in Essigäther übergeführt und der aus diesem abermals abgeschiedene Alkohol siedete bei 212° C. Der normale Phenyläthylalkohol, $C_6 H_5 CH_2 CH_2 OH$, bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche und 1.0337 spec. Gew. (bei 21° C.) und siedet ohne Zersetzung bei 212° C. Mit saurem chromsanren Kali und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig oxydirt, verbreitet er einen Geruch nach Phenylessigsänrealdehyd nnd geht in die bei 76.5° C. schmelzende Phenylessigsäure über.

Den Essigäther dieses Alkohols, $C_6 H_5 CH_2 CH_2 O — C_2 H_3 O$, kann man leicht erhalten, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrit in zugeschmolzenen Röhren bei 150° C. erwärmt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem und angenehmem Geruch (spec. Gew. 1.0286), nnd siedet ohne Zersetznng bei 224° C. Eine Mischnng dieses Aethers mit wässeriger Lösung von Kalihydrat erwärmt sich nach Zufügung einiger Tropfen gewöhnlichen Alkohols, wobei sich essigsaures Kali und Phenyläthylalkohol bildet.

Beachtenswerth ist der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt dieses Alkohols:

Der Benzylalkohol, $C_6 H_5 — CH_2 OH$, siedet bei	207°	Diff.
Der normale Phenyläthylalkohol - -	212°	5°.
Der normale Phenylpropylalkohol - -	235°,	
	Diff. 23°.	

Deshalb scheint es, dass zwischen dem Benzylalkohol und den anderen, oben erwähnten Alkoholen keine eigentliche Homologie stattfindet.

Lemberg, den 1. März 1876.

105. F. Salomon: Zur Kenntniss des Oxalursäureäthers.

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Der Aether der Oxalursäure ist zuerst künstlich von Henry[1]) durch Einwirkung von Aethyloxalchlorid auf Harnstoff dargestellt und später auch von Grimaux[2]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf oxalursaures Silber erhalten worden.

Die Angaben beider Forscher sind aber nicht völlig übereinstimmend und da es für die Theorie von äusserster Wichtigkeit ist, die Ausläufer der Harnsäuregruppe genau kennen zu lernen, so habe ich geglaubt diese Körper einer näheren Untersuchung unterwerfen zu sollen und will die bis jetzt erhaltenen Resultate im Nachfolgenden mittheilen, ohne die Versuche als völlig abgeschlossen zu erachten.

I. Oxalurăther aus oxalursaurem Silber.

Nach den Angaben von Grimaux erhält man die Verbindung durch Einwirkung von Jodäthyl auf oxalsaures Silber bei 100° in zugeschmolzenen Röhren; ich habe es für zweckmässig gefunden, das oxalsaure Silber mit einem kleinen Ueberschuss von Jod oder Bromäthyl in absolutem Alkohol, $\frac{1}{2}$—1 Stunde lang am aufrechten Kühler zu kochen, die Lösung möglichst heiss zu filtriren und den Rückstand wiederholt mit kochendem Alkohol auszuziehen.

Der grösste Theil des Oxalurăthers fällt beim Erkalten als weisses Pulver aus, die Mutterlauge giebt bei vorsichtigem Verdunsten schöne Nadeln desselben Körpers.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether erhält man die Verbindung völlig rein in sehr feinen, weissen, seidenglänzenden Nädelchen von Schmelzp. 177—178° (es tritt hierbei eine Zersetzung ein, da die Masse stark aufschäumt.) Krystallisirt man die Verbindung aus Alkohol um, so sinkt der Schmelzpunkt zuweilen; eine Erscheinung, welche ich dem Wassergehalt des Alkohols zuschreibe, da, wie später näher erklärt wird, Wasser eine Zersetzung bewirken kann.

1. Verhalten des Aethers gegen Silberlösung.

Grimaux führt an (a. a. O.), dass der Oxalurăther bei Zusatz von salpetersaurem Silber und etwas Ammoniak einen dicken, gallertartigen Niederschlag giebt, jedoch hat er sich über die Natur desselben weiter nicht ausgesprochen. Da man erwarten musste, hier oxalursaures Silber zu bekommen und dieses krystallisirt ist, so habe ich den Versuch wiederholt und das Silbersalz genau untersucht.

Versetzt man die Lösung des Aethers in heissem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und fügt dann salpetersaures Silber hinzu,

[1]) Diese Berichte IV, 644.

[2]) Diese Berichte VII, 191; auch Journ. f. p. Chem. Bd. 10. Neue Folge.

so entsteht sofort eine dicke Gallerte. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und ausgesüsst, gab nach dem Trocknen bei 80° C. und Bestimmung des Silbers als Chlorsilber folgende Zahlen:

Gef. Ag	62.7 pCt.	62.5 pCt.

Hiernach lag das von Menschutkin Ann. 172, S. 83 beschriebene Bisilbersalz der Parabansäure vor, eine Thatsache, die es nur räthlich machte, zur Sicherheit die Stickstoffbestimmung vorzunehmen.

Dieselbe ergab 8.3 und 8.5 pCt. N. Das Bisilbersalz der Parabansäure $C_3N_2Ag_2O_3 . H_2O$ verlangt 62.42 pCt. Ag u. 8.38 pCt. N.

Es kann demnach über die Identität der beiden Verbindungen kein Zweifel sein.

Diese Thatsache ist sehr auffällig, da sie den Uebergang eines Oxalursäureabkömmlings in Parabansäure in wässriger Lösung zeigt, ein Factum, für welches ich eine Analogie nur in dem Verhalten des Harnstoffs gegen Silberlösung finde, da beim Eindampfen einer solchen Lösung, wie Liebig und Wöhler gezeigt haben, cyansaures Silber gebildet wird.

2. Verhalten des Oxaluräthers gegen Barytlösung.

Versetzt man eine heisse Auflösung des Oxalursäureäthers in Wasser mit Barytlösung, so entsteht nach einigen Augenblicken ein grosskrystallinischer Niederschlag, welcher sich von der klaren Flüssigkeit leicht trennen lässt.

Lässt man die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Bariumhydrats erkalten, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und wird hierdurch die unrichtige Angabe von Grimaux, welcher keinen Niederschlag erhalten haben will, erklärt. Die Analyse, des bei etwa 100° getrockneten Niederschlages ergab 60.5 und 60.6 pCt. Ba. Oxalsaures Barium verlangt = 60.9 pCt. Ba.

Das klare Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und eingedampft. Der Rückstand bestand aus Nadeln, welche von denen des Harnstoffs nicht zu unterscheiden waren, mit Salpetersäure gaben dieselben die charakteristischen Blättchen.

Der Oxaluräther zerfällt demnach bei Einwirkung von Bariumhydroxyd in seine Componenten:

$$\underset{\text{Oxaluräther.}}{\begin{matrix} NHCONH_2 \\ COCOOC_2H_5 \end{matrix}} + Ba\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \underset{\text{Oxals. Barium.}}{\begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}Ba} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5OH}$$

3. Verhalten gegen Ammoniak.

Oxaluräther wurde mit überschüssigem, alkoholischen Ammoniak längere Zeit auf etwa 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in der Röhre derbe Nadeln neben einem krystallinischen Pulver, die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten eine geringe

Menge eines in langen Nadeln krystallisirten, leicht löslichen Körpers (Harnstoff?), der nicht weiter untersucht wurde. Die feste Masse löste sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, aus der Lösnng fiel auf Zusatz von Wasser ein feines, krystallinisches Pulver, dessen Analyse die Identität mit Oxalan feststellte.

Gefunden.				Verlangt.			
C	27.2	H	4.5	C	27.46	H	3.8

Das so erhaltene Oxalan ist sehr rein und zeigt unter dem Mikroskope deutlich ausgebildete Nädelchen.

4. Einwirkung von Wasser und verdünnten Säuren.

Versucht man den Oxaluräther aus heissem Wasser umzukrystallisiren, (in kaltem Wasser ist er fast unlöslich) so nimmt die Flüssigkeit sofort saure Reaction an und wenn die angewandte Quantität nicht sehr gross ist, so fällt nicht die Spur des Körpers aus und man bekommt beim Eindampfen eine weisse, krystallinische Masse, welche sehr stark sauer reagirt und etwa bei 155^0 unter Aufschäumen schmilzt. Dasselbe Resultat erhält man auch bei Anwendung relativ grosser Mengen, wenn man den Aether mit verdünnter Salzsäure einfach abdampft, es hinterbleibt eine Krystallmasse welche genau die oben beschriebenen Eigenschaften zeigt.

In der Hoffnnng es möge hier Oxalursäure entstanden sein, habe ich die Substanz analysirt. Die schwankenden Zahlen welche ich erhielt, so wie die Thatsache, dass das mit Silberlösung entstehende Salz keinen Stickstoff enthält, haben mich zu der Ueberzeugung gebracht, dass hier dieselbe Zersetzung vor sich gegangen ist, welche B. Peitsch[1]) bei dem Oxaluräther Henry's beobachtet hat, und dass hier ein Gemisch von Oxalsäure nnd oxalsaurem Harnstoff vorliegt, wodurch die saure Reaction und die übrigen Eigenschaften ihre Erklärung finden.

II. Oxaluräther aus Harnstoff nnd Aethyloxalsäurechlorid.

1. Darstellung nnd Eigenschaften.

Ich erhielt den Körper in genau gleicher Weise, wie es von Henry beschrieben ist, die Reaction verläuft vollkommen glatt, nur muss man Sorge tragen, die Erhitzung zu mässigen, da sonst secundäre Produkte als Blausäure u. s. w. auftreten nnd die Ausbeute verringert wird.

Leider habe ich versäumt, den Aether aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren und dann den Schmelzpunkt zu bestimmen. Der

[1]) Inauguraldissertation, Leipzig 1875.

Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) des aus Wasser umkrystallisirten, daher stets sauer reagirenden Produktes lag bei 166°, Henry giebt 160—170° an, und bin ich der Ueberzeugung, dass diese Differenz von dem wahren Oxaluräther (Schmelzp. 177°) nur durch den Gehalt an freier Säure hervorgerufen ist.

Ich hatte mein gesammtes Material schon zu den folgenden Versuchen verbraucht und werde die Bestimmung sobald als möglich mit aus Alkohol krystallisirtem Produkt wiederholen.

2. Verhalten des Henry'schen Aethers gegen Silberlösung.

Versetzt man die wässrige Lösung des Henry'schen Oxaluräthers mit Silberlösung, so entsteht zunächst kein Niederschlag, fügt man hierauf Ammoniak hinzu, so muss man mehrere Tropfen davon verbrauchen, ehe eine Ausscheidung erfolgt, während bei dem aus oxalsaurem Silber dargestellten Aether der Niederschlag schon nach Zusatz eines einzigen Tröpfchens entsteht. Dieser Unterschied beruht, wie ich mich überzeugt habe, lediglich in dem durch das Umkrystallisiren aus Wasser entstandenen grösseren Säuregehalt, im Uebrigen ist das entstehende Silbersalz parabansaures Silber.

Die Silberbestimmungen fielen wahrscheinlich in Folge eines geringen Gehaltes von oxalsaurem Silber etwas zu hoch aus.

Gef. 63.0 und 62.8 pCt. Ag.
Ber. 62.42 pCt. Ag.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben 8.4 und 8.6 pCt. N,
verlangt 8.38 pCt. N.

Auch die physikalischen Eigenschaften der aus beiden Aethern erhaltenen Silberniederschläge waren analog, so dass über die Identität derselben kein Zweifel herrschen kann.

3. Verhalten des Henry'schen Aethers gegen Barytlösung.

Diese Reaction ist schon von Peitzsch untersucht, der Aether zerfällt dabei, es entstehen oxalsaures Barium, Alkohol und Harnstoff, genau wie ich es bei dem wahren Oxaluräther gefunden habe.

4. Verhalten gegen Ammoniak.

Wie Henry nachgewiesen hat, giebt der synthetisch aufgebaute Oxaluräther beim Einschliessen mit Ammoniak einen Körper, der in seinen Haupteigenschaften nicht vom Oxalan zu unterscheiden ist. Ob das von Peitsch aufgefundene Verhalten dieses Oxalans gegen Anilin (Zerfall in Oxanilid und Carbanilid) sich auch für die aus wahrem Oxaluräther dargestellte Verbindung bestätigt, müssen weitere Versuche entscheiden.

5. Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren.

Sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Eindampfen mit Salzsäure zerfällt der Henry'sche Aether; das Zersetzungsprodukt besteht aus einer weissen, bei etwa 153° schmelzenden Krystallmasse und ist, wie aus den Versuchen von Peitsch erhellt, ein Gemenge von Oxalsäure und oxalsaurem Harnstoff.

Das Silbersalz, welches ich aus dieser Masse erhielt, war stickstofffrei, die Silberbestimmung ergab dem oxalsauren Silber sehr nahe kommende Zahlen.

Schlussbemerkungen.

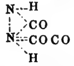
Nach dem Vorhergehenden scheint mir über die Identität des synthetisch aufgebauten mit dem aus oxalsaurem Silber entstandenen Oxaluräther kein Zweifel zu sein. Zu revidiren wäre noch der Schmelzpunkt des durch Krystallisation aus Alkohol gewonnenen Henry'schen Aethers; auch scheint es wünschenswerth, das Verbalten der verschiedenen Oxalane gegen Anilin einmal einer genauen Prüfung zu unterziehen.

Von grösster Wichtigkeit aber ist das Verhalten des Oxaluräthers gegen Silberlösung, die Entstehung des parabansauren Silbers.

Diese Reaction bringt einen neuen Beweis dafür, dass die Oxalursäure in ähnlichem Verhältniss zur Parabansäure steht, wie der Harnstoff zur Cyansäure, und sie giebt der in neuester Zeit von Menschutkin[1]) aufgestellten Ansicht, die Parabansäure sei eine Oximidcyansäure eine neue Stütze.

Nur will ich gleich hier darauf hinweisen, dass nach meiner Ansicht die Formel, welche Menschutkin der Parabansäure ertheilt[2]), $C_2O_2 . NH . CO . NH$ nicht genügt, denn entweder muss man bei dieser Schreibweise annehmen, es seien hier noch zwei ungesättigte Bindungen vorhanden, eine Annahme, die sich mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Parabansäure wenig verträgt, oder man kehrt zu der früheren Schreibweise $C_2O_2 . NH . CO . NH$ zurück, wo allerdings die letztgenannte Schwierigkeit gehoben, dagegen das Vorhandensein der Cyansäuregruppe in der Verbindung zu wenig hervortritt.

Nach meiner Ansicht ist die folgende Formel für die Parabansäure die geeignetste, um alle bekannten Reactionen zu erklären:



oder $C_2O_2 . \overset{V}{N}H . CO . \overset{III}{N}H$.

[1]) Diese Ber. VII, S. 25 u. 128.

[2]) Ann. 178, S. 201.

Die Cyansäuregruppe bleibt so in ihrem Zusammenhang und das verschiedene Verhalten der beiden Wasserstoffatome[1]) wird durch die verschiedene Sättigung der zugehörigen Stickstoffatome genügend erklärt.

Basel, den 3. März 1876.

---

106. E. Schunk und H. Roemer: Ueber Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure.

(Eingegangen am 6. März; vorgetragen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung auf Seite 1628 des vorigen Jahrgangs dieser Berichte beschrieben wir kurz eine neue, mit Anthraflavinsäure isomere Säure. Wir theilen heut Näheres über Gewinnung, Eigenschaften und Derivate mit. Wir wollen ihr den Namen Isoanthraflavinsäure geben[2]).

Ferner fügen wir die Resultate einer erneuten Untersuchung der Anthraflavinsäure bei.

Darstellung.

Das zu unserer Untersuchung dienende Material war von Herrn Perkin durch Behandlung eines Rohalizarins (man wendete damals zu dessen Darstellung hauptsächlich Dianthrachinonsulfosäure an) mit Kalkwasser und Fällen des gewonnenen roth gefärbten Auszuges mit Salzsäure dargestellt worden.

Durch Lösen in verdünnter Natronlauge schieden wir etwas Anthrachinon ab. Das Filtrat gab mit Salzsäure versetzt einen gelben, gallertartigen Niederschlag, der sich zum Theil, wie schon erwähnt, in kaltem Barytwasser löste. Die Lösung ist von blutrother Farbe, Säuren lassen aus derselben zunächst eine grüne, dann gelbe Gallerte ausfallen. Dieselbe liefert durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol eine in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz.

Zuweilen erhielten wir goldgelbe, glänzende Blättchen, besonders aus den ersten Auszügen mit Barytwasser. Bei nochmaligem Umkrystallisiren liefern diese jedoch die vorher erwähnten Nadeln. Es gelang uns nicht ein so krystallisirtes Produkt wieder in Blättchen krystallisiren zu lassen.

Die bei 150° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

---

[1]) s. Menschutkin, Ann. 172, S. 75.

[2]) Wir glauben die Herren E. Ullrich und H. v. Perger fast misszuverstehen, wenn sie sich die Entdeckung eines Körpers zu wahren beanspruchen, welchen wir im December vorigen Jahres in diesen Berichten beschrieben, und über den sie vorher Nichts veröffentlicht haben. Erst jetzt, in dem vorigen Heft 1876, p. 131, dieser Berichte, lassen sie uns nur den Namen wissen, den sie diesem Körper gegeben haben.

	Gefunden.					Berechnet für $C_{14}H_8O_4$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	69.79	69.48	69.89	69.85	69.94	70.00
H	3.62	3.48	3.71	3.75	3.74	3.33

Die zur Analyse III. gebrauchte Substanz war aus der Mutterlauge der zu No. I. verwendeten Krystalle gewonnen worden.

Die Substanz für Analyse II. war längere Zeit bei 180° getrocknet, die für Analyse IV. war eine aus den letzten Mutterlaugen. Sie bestand aus braun gefärbten Nadeln.

Wie schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnt, krystallisirt die Isoanthraflavinsäure mit Wasser. Ein Theil desselben geht beim Stehen über Schwefelsäure, wenn auch nur sehr langsam fort. Die Krystalle behalten aber noch ihren Glanz, den sie erst bei 120° verlieren. Wir bestimmten den Verlust den ein Specimen der Säure beim Trocknen bei 150° erfuhr, nachdem dasselbe durch vierzehntägiges Stehen über Schwefelsäure ein constantes Gewicht erlangt hatte und fanden denselben zu:

I.	II.
6.69 pCt.	6.60 pCt.

$C_{14}H_8O_4 . H_2O - H_2O$ würde eine Gewichtsabnahme von 6.97 pCt. erfordern.

Barium- und Atomgewichtsbestimmung.

Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt, wenn auch schwierig, in dunkelrothen, glänzenden Nadeln, beim Stehen an der Luft wird es leicht zersetzt, beim Trocknen bei 150° verliert es sein Krystallwasser.

Das in Wasser gelöste Salz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene Isoanthraflavinsäure auf ein gewogenes Filter gebracht. Im Filtrat wurde der Baryt bestimmt.

	Gefunden.	Die Formel $C_{14}H_6BaO_4$ erfordert.
Isoanthroflavinsäure	63.31 pCt.	64.00
Barium	35.86	36.53

Anthraflavinsäure und Bariumsalz derselben.

Der oben erwähnte, in kaltem Barytwasser unlösliche Theil unserer Substanz bestand aus Anthraflavinsäure. Bei der Analyse wurde gefunden:

		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$.
C	69.86	70.00
H	3.60	3.33.

Das Barytsalz ist in Wasser schwer löslich, gleicht aber im Aussehen dem der Isoanthraflavinsäure. Bei längerem Stehen an der Luft wird es zersetzt. Es verliert beim Trocknen über Schwefelsäure viel

Wasser, ebenso seinen Glanz, auch die Farbe wird heller. Bei einer Temperatur von 150—180° gehen die letzten zwei Moleküle Wasser fort.

Der Verlust wurde zu

4.66 pCt.

gefunden. $C_{14} H_6 Ba O_4 . 2 H_2 O - 2 H_2 O$ verlangt einen Verlust von

4.58 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes gab:

	Gefunden. I.	II.	III.	Berechnet für $C_{14} H_6 Ba O_4$.
C	44.59	44.76	44.37	44.80
H	2.16	2.36	2.14	1.60
Ba	36.49	36.22	35.78	36.53.

Das zur Analyse III. gebrauchte Salz hatte einen Tag an der Luft gelegen, woraus sich der zu niedrig gefundene Bariumgehalt erklärt.

Diese Resultate stimmen mit den von Perkin [1]) gefundenen nicht ganz überein. Derselbe findet die Zusammensetzung des bei 180° getrockneten Salzes zu $2 C_{14} H_6 Ba O_4 . H_2 O$.

Eigenschaften.

Isoanthraflavinsäure.	Anthraflavinsäure.
Krystallisirt aus wässrigem Alkohol mit Krystallwasser.	Krystallisirt ohne Wasser.
Schmelzpunkt über 330°.	Ebenso.
In Eisessig schwerer löslich als in Alkohol.	Ebenso.
In Benzol, Chloroform, und Aether fast unlöslich.	Ebenso.
In concentrirter, heisser Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich.	In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.
Leicht löslich in kaltem Barytwasser.	Unlöslich in kaltem Barytwasser.
Leicht löslich in Kalkwasser.	Schwer löslich in kaltem Kalkwasser, noch schwerer, fast unlöslich in heissem.
Aus wässriger Lösung des Barytsalzes scheidet Kohlensäure die freie Isoanthraflavinsäure ab. Beim Kochen bildet sich jedoch wieder das Salz.	Ebenso.
Löslich in alkoholischem Bleiacetat.	Ebenso.

[1]) Journ. of Chem. Soc. XXIV, pag. 1111.

Isoanthraflavinsäure.	Anthraflavinsäure.
Die Lösungen in Alkalien und alkalischer Erden sind tiefroth gefärbt.	Die Lösungen in Alkalien und alkalischer Erden sind mehr oder weniger gelbroth gefärbt.
Sublimirt in glänzenden, gelben Nadeln und Blättchen.	Ebenso.
Färbt Beizen nicht an.	Ebenso.

Derivate.

I. Tetrabromisoanthraflavinsäure.

Zur Darstellung löst man Isoanthraflavinsäure in Alkohol und lässt einen grossen Ueberschuss von Brom zutropfen. Nach wenigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei von gelben Nadeln. Sie sind in Alkohol schwer löslich, etwas leichter in Eisessig, aus welchem Lösungsmittel sie zur Reinigung umkrystallisirt wurden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_4Br_4O_4$.
C	30.02	30.21
H	1.18	0.71
Br	57.45	57.55.

II. Tetrabromanthraflavinsäure.

Sie wurde auf dieselbe Weise wie die vorher beschriebene Verbindung dargestellt. Sie ist fast unlöslich in jedem der gebräuchlichen Lösungsmittel. Das Rohprodukt, ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirend, wurde zur Entfernung etwa unangegriffener Anthraflavinsäure wiederholt mit Alkohol ausgekocht.

Eine Verbrennung ergab folgende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_4Br_4O_4$
C	30.02	30.21
H	1.09	0.71.

III. Diacetylisoanthraflavinsäure.

Sie entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 160 bis 180° auf Isoanthraflavinsäure, und ist in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig leichter löslich. Aus ersterem Lösungsmittel ist sie in blassgelben, nur unter dem Mikroskop zu erkennenden Krystallen zu erhalten. Sie sintern bei 175° zusammen und schmelzen dann vollständig bei ca. 195°. Alkoholisches Kali spaltet die Acetylgruppen beim Erwärmen ab, auf Zusatz von Säuren fällt dann Isoanthraflavinsäure. Eine gewogene Menge der Acetylverbindung auf diese Weise behandelt gab an Isoanthraflavinsäure.

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$
73.7 pCt.	74.0

IV. Diacetylanthraflavinsäure.

Schon von Perkin[1]) dargestellt, dessen Angaben wir bestätigen können. Sie unterscheidet sich von der vorher beschriebenen Säure

[1]) Perkin, J. Chem. Soc. XXVI, p. 20.

durch ihre grössere Krystallisationsfähigkeit und ihren Schmelzpunkt 227°. (Perkin giebt 228—229° an).

V. Diäthylisoanthraflavinsäure.

Isoanthraflavinsäure wnrde mit Natronlauge, Jodäthyl nnd etwas Alkohol als Verdünnnngsmittel auf 120° erwärmt. In einigen Stunden ist die Reaction beendet. Es hat sich ein in Kalilauge nnlöslicher Körper gebildet. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, nm denselben in langen, glänzenden, hellgelben Nadeln zn erhalten.

In Wasser ist der Körper ganz nnlöslich. Die Löslichkeit in Alkohol nnd Aether ist eine geringe, grösser ist die in Eisessig oder Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper ebenfalls leicht mit rothvioletter Farbe auf. Die Lösung zeigt zwei undeutlich ausgebildete Absorptionsbänder im Grün und Gelb, bei stärkerer Concentration ist anch ein Absorptionsband im Blau zu sehen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 193—194°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6(C_2H_5)_2O_4$.
C	72.52	72.97
H	5.45	5.40.

VI. Diäthylanthraflavinsäure.

Auf dieselbe Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung. Die Krystalle sind etwas heller gelb gefärbt. Die Eigenschaften sind im Ganzen dieselben, nur ist die Lösung in concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt, nnd sie giebt ein Absorptionsband in der Grenze des Grün nnd Blau. Dieses Band ist viel dentlicher als das, welches Anthraflavinsäure unter derselben Bedingung giebt. Der weitere Theil des Blau's ist verdunkelt.

Der Schmelzpnnkt liegt bei 232°. Beim Erkalten, auch bei schnellem, erstarrt die Substanz zu grossen, prismatischen Krystallen, eine Eigenschaft, die auch der Diäthylisoanthraflavinsäure znkommt.

Eine Verbrennung gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6(C_2H_5)_2O_4$.
C	72.72	72.97
H	5.43	5.40.

VII. Dimethylanthraflavinsäure.

Auf dieselbe Weise mittelst Jodmethyl dargestellt. Die Eigenschaften sind ziemlich dieselben wie die der Diäthylverbindung. Der Schmelzpnnkt ist 247—248°. Nächstens werden wir einige weitere Mittheilnngen über die beiden Säuren folgen lassen.

Manchester, 3. März 1876.

107. Victor Meyer: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinschaftlich mit Ambühl gezeigt, dass Diazobenzolnitrat und Kaliumnitroäthan nach folgender Gleichung reagiren:

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_2H_4NO_2Na = NaNO_3 + C_6H_5N_2C_2H_4NO_2.$$

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der das so entstehende Nitroäthylazophenyl, sowie seine Homologen sich erhalten und rein darstellen lassen, erlaubt, grössere Quantitäten derselben rasch zu bereiten, und die charakteristischen Eigenschaften der so entstehenden, schön krystallisirten Farbstoffe luden zu einer eingehenderen Bearbeitung dieses Gebietes ein. Bevor es unternommen wurde, die Umsetzungen und Derivate diese Körper eingehend zu studiren, schien es wünschenswerth, den Umfang des Gebietes einigermassen kennen zu lernen, dadurch dass die Repräsentanten dieser Körperklasse in verschiedenen Reihen darzustellen versucht wurden. Die Versuche haben bis jetzt fast immer sogleich zu den gesuchten Körpern geführt. Die Diazokörper, mit dem Kalium- oder Natriumsalz von Nitromethan, Nitroäthan, primärem oder secundärem Nitropropan in wässriger Lösung vermischt, geben sofort ganz glatt die entsprechende, gemischte Azoverbindung. Bisher wurden so dargestellt und ohne Schwierigkeit rein erhalten:

Azonitroäthylphenyl: $C_6H_5N_2C_2H_4NO_2$ und dessen Salze (V. Meyer und Ambühl)[1]),
Azonitromethylphenyl: $C_6H_5N_2CH_2NO_2$ (P. Friese)[2]),
Azonitroisopropylphenyl: $C_6H_5N_2C_3H_6NO_2$ (V. Meyer und Ambühl)[3]),
Azonitropropylphenyl; $C_6H_5N_2C_3H_6NO_2$ (V. Meyer),
Azonitroäthylparatolyl: $C_7H_7N_2C_2H_4NO_2$ (J. Barbieri),
Azonitroäthylortotolyl: $C_7H_7N_2C_2H_4NO_2$ (Derselbe),
Azonitroäthylparabromphenyl: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\N_2C_2H_4NO_2\end{matrix}\right.$ (H. Wald),
Azonitroäthylmetanitrophenyl: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\N_2C_2H_4NO_2\end{matrix}\right.$ (F. Hallmann.

Bisher nur qualitativ nachgewiesen, wurde die Entstehung der analogen Derivate aus Nitromethannatrium und den Diazoderivaten des Ortho- und Paratoluidins, ferner aus Natriumnitroäthan und dem

[1]) Diese Berichte VIII, 751 und 1073.
[2]) Diese Berichte VIII, 1078.
[3]) Diese Berichte VIII, 1073.

Diazoderivat des Amidoazobenzols. Die Reaction scheint also eine sehr allgemeine zu sein.

Weniger glatt verläuft die Reaction, wenn man, anstatt von Anilin und seinen Homologen und Substitutionsprodukten, von Aminen (Amidobenzösäure u. s. w.) ausgeht, welche sehr grosse Tendenz zur Bildung von Diazoamidokörpern haben.

Von den oben genannten Körpern sind die drei ersten bereits im vorigen Semester dargestellt und in diesen Berichten (l. c.) beschrieben. Die Besprechung der übrigen bildet den Gegenstand dieser und der folgenden Mittheilungen. Ueber die Umsetzungen und Derivate derselben sollen noch weitere Mittheilungen folgen.

Bezüglich der Darstellung der Körper kann man sich allgemein nach einer bestimmten Vorschrift richten, welche in den bisher untersuchten Fällen sehr rasch und sicher zur Reingewinnung geführt hat. Man arbeitet zweckmässig immer in sehr verdünnter Lösung (so dass für 3 Grm. Nitroäthan im Ganzen $\frac{1}{2}$ — 1 Liter wässrige Flüssigkeit erhalten wird. Das Amin wird in 2 Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst, dann die ebenfalls verdünnte Kaliumnitritlösung zugesetzt und darauf die frisch bereitete Auflösung des Nitroalkils in 1 Aeq. Aetzkali, die man ebenfalls noch mit Wasser vermischt hat, hinzugegossen. Arbeitet man in so stark verdünnter Lösung, so kann die Mischung auf einmal erfolgen und Abkühlung ist unnöthig. Zu der Mischung setzt man nun sogleich Kalilauge, welche den gebildeten Azokörper (mit Ausnahme des nicht sauren Isopropylderivats, vergl. diese Berichte VIII, 1076) mit intensiv rother Farbe löst, filtrirt von den in geringer Menge zurückbleibenden Verunreinigungen (Diazoamidokörpern u. s. w.) durch ein Faltenfilter und fällt die klare, rothe Kalilösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Verbindungen fallen nun sogleich als schön gefärbte Niederschläge rein aus, werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und, wenn man sie in grösseren Krystallen erhalten will, aus einem passenden Lösungsmittel (Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w.) umkrystallisirt.

Primäres Nitropropan und Diazobenzol.

Es wurde früher gezeigt, dass die aus Nitromethan und Nitroäthan mit Diazobenzol entstehenden Körper Säuren sind, während die Isopropylverbindung indifferent ist. Dies stimmt mit den Constitutionsformeln derselben vollkommen ein:

$$CH_3 \cdots C\begin{cases} H \\ NO_2 \\ N_2 - C_6H_5 \end{cases} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} NO_2 \\ N_2 - C_6H_5, \end{matrix}$$

da die Acidität nur durch die Anwesenheit von NO_2 und H am selben Kohlenstoffatom bedingt sein kann. Diese Ansicht führt zu der Annahme, dass die beiden isomeren Propylverbindungen sich verschie-

den verhalten. Das Derivat des normalen Propyls mnss noch saure Eigenschaften zeigen:

$$CH_3 - CH_2 - C \begin{array}{l} \diagup H \\ - NO_2 \\ \diagdown N_2 - C_6H_5. \end{array}$$

Der Versuch bestätigte dies; es zeigte sich, dass das (primäre) Nitropropylazobenzol, wie die Aethanverbindnng, der es äusserst ähnlich ist, eine orangefarbene, krystallisirte Säure ist.

Die Darstellnng aus salpetersaurem Diazobenzol nnd in 1 Aeq. Kali gelösten primären Nitropropan geschah ganz in der oben angegebenen Weise. Aus seiner Kalilösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Substanz als copiösen, flockigen, orangegelben Niederschlag. Die Snbstanz löst sich leicht in siedendem Alkohol, die Lösung erstarrt beim Erkalten fast völlig zu einem Magma dunkelorangefarbener, breiter Nadeln, die einen lebhaften Glanz zeigen.

Die Krystalle schmelzen bei 98—99° C. zur orangerothen Flüssigkeit, die sich erst in höherer Temperatnr unter Gasentwickelung zersetzt, in Alkalien lösen sie sich mit intensiv rother Farbe.

Im gesammten chemischen Verhalten gleicht die Snbstanz den schon beschriebenen Repräsentanten dieser Körperklasse.

In concentrirte Schwefelsäure gestreut, löst sich die Verbindung mit prächtig violett rother Farbe, die noch schneller als bei der Nitroäthanverbindung schmutzig wird.

Wie man sieht, zeigt die Propylverbindnng mit dem Aethanderivate in allen Stücken die grösste Aehnlichkeit, viel geringere mit den kirschrothen Krystallen der Methanverbindungen; ist aber von der Isopropylverbindung, welche ein goldgelbes, in Alkalien nnlösliches Oel bildet, in jeder Hinsicht verschieden.

---

108. J. Barbieri: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitznng von Hrn. Oppenheim.)

In ihrer Abhandlung über das Nitroäthylazophenyl beschrieben die Hrn. V. Meyer nnd Ambühl[1]) eine Anzahl von Salzen, die dargestellt wurden, um die Basicität dieser Säure zu bestimmen. Dies wurde indessen nicht erreicht, da es den Verfassern nicht gelang, neutrale Salze zu erhalten, sondern, wie auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, stets basische und krystallwasserreiche Salze entstanden. Die inzwischen von Prof. V. Meyer gemachte Beobachtung, dass die neutralen Natronsalze in Wasser und namentlich in Alkalien

[1]) Diese Berichte VIII, 1073.

schwer löslich sind, gab nun das Mittel der Reindarstellung der neutralen Salze an die Hand. Versetzt man die rothe Lösung des Nitroäthylazophenyl in Kali mit starker, wässriger Natronlange, so entsteht sogleich ein dicker, schön orangerother Niederschlag. Derselbe wird durch Filtration mittelst des Faltenfilters von dem grössten Theil der Lauge befreit, dann mit wenig Wasser ein oder zweimal gewaschen, darauf auf ein Saugfilter gebracht und mit soviel Wasser, als zum Entfernen der Natronlauge nöthig ist, ausgewaschen. Bei diesen Operationen geht natürlich ein Theil des Niederschlages in Lösung, allein man erhält so das neutrale Natronsalz leicht in reinem Zustande. Dasselbe bildet eine orangefarbene, aus kleinen Blättchen bestehende Krystallmasse, ist frei von Krystallwasser und entspricht der Formel:

$$C_6H_5 - - N_2 - - C \begin{cases} CH_3 \\ Na \\ NO_2 \end{cases}$$

	Berechnet.	Gefunden.
Na	11.44	11.18

Es ist auffallend, und wohl nur durch die Schwerlöslichkeit des neutralen Neutralsalzes zu erklären, dass grade bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkali das neutrale, 1 Na enthaltende Salz gebildet wird, während doch bei Anwendung von selbst weniger, als der theoretischen Menge alkoholischen Kalis oder Natrons, stets die basischen, noch ein weiteres Molekül KOH oder NaOH enthaltenden Salze

$$C_8H_8N_3O_2K + KOH + 3H_2O \text{ und}$$
$$C_8H_8N_3O_2Na + NaOH + 6H_2O$$

erhalten werden.

Nitroäthylazoparatolyl.

Reines Paratoluidin wurde auf die mehrfach erwähnte Art in verdünnter, wässriger Lösnng in das salpetersaure Diazosalz übergeführt, und die Lösung mit Nitroäthankalium gefällt. Die Isolirung und Reindarstellung (durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol) des so entstehenden Azokörpers geschieht wie bei der analogen Benzolverbinbung.

Das Nitroäthylazoparatolyl bildet prächtige, orangerothe Prismen, die einen charakteristischen Stahlglanz zeigen. Mit dem (isomeren) Nitropropylazophenyl sowie dem Nitroäthylazophenyl zeigt es die grösste Aehnlichkeit. Es schmilzt bei 133° C. unter Gasentwicklung. In concentr. Schwefelsäure gestreut, giebt der Körper eine prächtige, fuchsinrothe Lösung, ähnlich der der Benzolverbindung, deren Farbe ebenfalls sehr rasch schmutzig wird. Aehnlich der Benzolverbindung ist die Substanz nicht sehr beständig. Ein ausgezeichnet schön krystallisirtes Präparat, das sich mehrere Monate völlig unverändert erhalten hatte, zersetzte sich plötzlich zu einer dunkeln Harzmasse. In Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich, liefert es Alkalisalze, die den früher

beschriebenen sehr ähnlich sind. Die wässrige Lösung des Natronsalzes giebt folgende Niederschläge:

Mit	$Hg_2(NO_3)_2$	gelb,
-	$HgCl_2$	dunkler gelb,
-	$AgNO_3$	rothbraun (bald schwarz werdend),
-	$Pb(C_2H_3O_2)_2$ . . .	gelbroth,
-	$CuSO_4$	gelb,
-	$ZnCl_2$	gelb.

Die Analyse der reinen, aus Alkohol krystallisirten Säure ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	55.95	55.40
H	5.69	5.90
N	21.76	22.06
O	16.60	
	100.00.	

Die Formel ist sonach:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ N_2 - C_2H_4NO_2.\end{cases}$$

Das der eben beschriebene Verbindung isomere

Nitroäthylazoorthotolyl

wird in der gleichen Art aus Orthotoluidin bereitet. Es zeigt sich indessen bei der Darstellung gegenüber der der bisher beschriebenen Verbindungen, bei welchen alle Erscheinungen einander vollkommen gleichen, ein Unterschied, insofern die Verbindung bei der Abscheidung aus der noch nicht reinen Salzlösung leicht harzig wird. Auch war es nöthig die Lösung des Diazosalzes vor Zusatz der Kaliumnitroäthanlösung von einer schmierigen Abscheidung durch Filtration zu befreien. Aber hier gelingt die Abscheidung des neutralen Natriumsalzes mit ganz besonderer Leichtigkeit, da dasselbe nicht nur in Alkalien, sondern selbst in reinem Wasser sehr schwierig löslich ist.

Die Kalilösung der Säure, selbst wenn sie sehr verdünnt ist, giebt mit Natronlauge einen prächtigen, aus lebhaft goldglänzenden Flittern bestehenden Niederschlag. Wird dieser filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, so stellt er das reine, neutrale Natriumsalz dar, dessen Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_{10}NaN_3O_2$.	Gefunden.
Na	10.69	10.35.

Die freie Säure wird aus ihren Salzlösungen durch verdünnte Schwefelsäure als gelber Niederschlag gefällt, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, orangefarbene, breite Nadeln vom Schmelzpunkte 87—88° C. bildet. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit schön rother, nach kurzer Zeit verschiedender Farbe. Die Fällungen, welche

das Natrinmsalz mit den schweren Metallsalzen giebt, gleichen den bei der Paratolylverbindung erhaltenen, nur sind die rothen Flocken des Silbersalzes von schönerer nnd feurigerer Nuance. Beide Tolylverbindungen färben Seide ebenso wie die Benzolverbindung.

An dieser Stelle möchte ich noch eine Beobachtnng über das Verhalten der gemischten Azokörper gegen Ammoniak mittheilen. Dieselben lösen sich, wie schon füher angeführt, in wässrigem Ammoniak mit rother Farbe, doch kann man so das nentrale Ammoniaksalz nicht erhalten. Ueberlässt man nämlich eine, mit möglichst wenig überschüssigem Ammoniak bereitete Lösung von Nitroäthylazophenyl der freiwilligen Verdunstnng, so erstarrt sie in Kurzem zn einem Magma orangefarbener, glänzender Blättchen, die indess nicht ein Ammonsalz, sondern die freie Säure darstellen, welche also Ammoniak nicht fest und nur in der Lösung zu binden vermag.

Ueber die Einwirkung von Brom sowie Zinn nnd Salzsäure auf Nitroäthylazophenyl habe ich einige Versuche angestellt, welche indessen die Mittheilungen von V. Meyer nnd Ambühl nicht erweitern. Auch Schwefelammonium reducirt die Verbindnng, doch war das Rednctionsprodukt nicht rein zu erhalten. In Bezng auf das schon von V. Meyer nnd Ambühl nntersuchte Verhalten gegen Salzsäure allein ist noch anzuführen, dass anch verdünnte Salzsäure die Substanz beim Kochen unter Stickstoffentwickelung zersetzt, nnd dass hierbei bei 2 Versuchen 9.53 und 10.32 pCt. Stickgas erhalten wurden.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

---

109. F. Hallmann: Nitroäthan und Diazonitrobenzol.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um den einerseits vom Nitroäthan, andrerseits vom Nitranilin sich ableitenden gemischten Azokörper darznstellen, bereitete ich Metanitranilin (ans gewöhnlichem Dinitrobenzol), nm es zunächst nach der bei den vorstehenden Arbeiten angewandten Methode in sein Diazoderivat überzuführen. Es zeigte sich nnn bei der genau wie in den früheren Fällen ausgeführten Behandlung, ein etwas abweichendes Verhalten. Während sonst die verdünnte Lösung eines Amins in 2 Aequiv. Salpetersäure auf Zusatz von verdünnter Kaliumnitritlösung klar bleibt oder sich höchstens leicht trübt, scheidet die Lösung des Nitranilins hierbei sogleich einen reichlichen hellgelben Niederschlag ab[1]). Dieser Niederschlag wurde durch Filtration ent-

[1]) Die Amidobenzoësäure zeigt ein ähnliches Verhalten.

fernt, das Filtrat enthält nunmehr das salpetersaure Metadiaznitrobenzol in Lösung.

Untersuchung des Niederschlags.

Der gelbe Niederschlag, mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bildet ein zartes, leichtes, sehr elektrisches Pulver. Gegen Lösungsmittel verhält er sich sehr indifferent. In Alkohol sehr schwer löslich, wird er von Aether, Chloroform, Eisessig etc. so gut wie gar nicht aufgenommen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175—176° C.; gleichzeitig findet Zersetzung statt.

Der Körper ist indifferenter Natur, er ist in Säuren und Alkalien ebenso unlöslich wie in Wasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	50.17	49.8	50.62
H	3.10	3.60	3.91
N	24.40	23.94	
O	22.33		
	100.00.		

Der Körper hat sonach die Formel $C_{12} H_8 N_5 O_4$, und da er aus Nitranilin und salpetriger Säure entsteht, so war zu vermuthen, dass er das dem Diazoamidobenzol entsprechende Dinitrodiazoamidobenzol $C_6 H_4 (NO_2) - N_2 - NH - C_6 H_4 (NO_2)_2$ sei. Mit dieser Annahme steht nun sein chemisches Verhalten keineswegs im Einklang, denn es gehen ihm alle charakteristischen Eigenschaften eines Diazokörpers ab. So entwickelt er beim Kochen mit Wasser, mit Salzsäure, mit Alkalien keinen Stickstoff, ja selbst nicht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohr. Die Beständigkeit desselben macht es wahrscheinlich, dass diese, dem Dinitrodiazoamidobenzol isomere Substanz zu diesem in demselben Verhältniss steht, wie das Amidoazobenzol zum Diazoamidobenzol, d. h. es dürfte in der obigen Reaction sich wohl zunächst Dinitrodiazoamidobenzol gebildet haben, nach der Gleichung:

$$2 C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right. + NOOH = 2 H_2 O +$$
$$C_8 H_4 (NO_2) - N_2 - NH - C_6 H_4 (NO_2),$$

das sich aber unter den Bedingungen des Versuchs (zumal bei Gegenwart von überschüssigem Nitranilinsalz) sogleich in der nämlichen Art, wie das gewöhnliche Diazoamidobenzol, isomerisirt:

$$C_6 H_4 (NO_2) - N_2 - | NH C_6 H_4 (NO_2) + H | C_6 H_3 (NO_2) NH_2 =$$
$$NH_2 C_6 H_4 NO_2 + C_6 H_4 (NO_2) - N_2 - C_6 H_3 \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Die Substanz wäre demnach wohl als Dinitroamidazobenzol aufzufassen. Die nähere Untersuchung dieses mit so grosser Leichtigkeit sich bildenden Körpers bleibt vorbehalten. Sehr leicht und in grosser Menge bildet sich derselbe, wenn man auf 2 Mol. Nitranilin (in Alkohollösung) und 1 Mol. HNO_3, 1 Mol. Kaliumnitrit reagiren lässt.

Die, wie oben beschrieben bereite Lösung des salpetersauren Diazonitrobenzols wurde mit verdünnter wässriger Lösung von Nitroäthankalium gefällt, durch Zufügen von Kalilauge die gefällte Säure in Lösung gebracht und die filtrirte Lösung wieder mit Schwefelsäure ausgefällt. Man erhält so die Säure:

$$C_6H_4NO_2 - - - N_2 - - - C_2H_4NO_2$$

mit Leichtigkeit rein.

Dieselbe bildet ein gelbes Pulver, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst, und auch in heissem Alkohol leicht löslich ist.

Die Analyse der aus heissem Alkohol umkrystallisirten Säure ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	42.88	42.86
H	3.57	4.01.

Auch diese Substanz zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes aus, welches aus der rothen Kalilösung durch Zusatz von Natronlauge als orangefarbener Niederschlag gefällt wird, das sich aber durch Auswaschen mit nicht mehr als der nöthigen Menge Wasser, in welchem es sich doch immer nicht unerheblich löst, nicht rein erhalten liess. Die wässrige Lösung des Natronsalzes giebt mit den Salzen der schweren Metalle folgende Niederschläge:

Mit $AgNO_3$ . . . . dunkelrothbraun,
- $CuSO_4$ . . . . grünlichgelb,
- $Pb(C_2H_3O_2)_2$ . . . gelb.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

Durch Kochen mit Salzsäure wird der soeben beschriebene Azokörper zwar, wie die übrigen ihm analogen Substanzen zersetzt, allein es gelingt trotzdem, ihn mittelst Zinn und Salzsäure glatt zu reduciren, da dies Gemisch schon bei ganz mässiger Erwärmung einwirkt, bei welcher Salzsäure allein wirkungslos ist. Die Verbindung wurde gepulvert, mit granulirtem Zinn vermischt und mit Salzsäure (spec. Gew. 1.12) bis zum völligen Verschwinden des gelben Körpers sehr vorsichtig digerirt. Nach Verdünnung mit Wasser und Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erhält man ein salzsaures Salz, das sich beim Eindampfen zersetzt. Auch die mit Natronlauge aus dem Chlorhydrat freigemachte

Base ist unbeständig und hinterbleibt beim Verdunsten des ätherischen Extracts (offenbar zersetzt) als brauner Syrup. Dagegen lässt sich das Zinndoppelsalz rein erhalten, wenn man die mittelst Zinn und Salzsäure erhaltene Lösung vom Zinn abgiesst und, unter Kühlung mit Eis, mit Salzsäure sättigt. Das Salz fällt hierbei als weisser krystallinischer Niederschlag aus, der mit rauchender Salzsäure gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das Zinn ist in dem Salze als $Sn\,Cl_4$ vorhanden, da H_2S dasselbe rein hellgelb fällt.

Die Analyse des Salzes ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	19.23	19.00
H	3.21	3.51
N	11.22	10.87
Cl	42.56	42.02
Sn	23.65	23.48.

Hiernach hat die Substanz die Formel:

$$C_8\,H_{16}\,N_4\,Cl_2 + Sn\,Cl_4.$$

Die Entstehung des Salzes erfolgt wohl nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ N\,.\,N - - C_2H_4\,NO_2 \end{array} \right. + H_{14} + 2\,HCl = 4\,H_2O + C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH_2\,.\,HCl \\ \underset{H}{N} - - \underset{H}{N} - - C_2H_4\,.\,NH_2\,.\,HCl \end{array} \right.$$

Ob indessen dem Salze wirklich die Constitution eines Hydrazins zukommt, oder ob, wie bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol, sogleich die der Benzidinbildung entsprechende Umlagerung zu:

$$C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} NH_2\,.\,HCl \\ NH_2 \\ \text{———}\;-\;\text{———} \end{array} \right. C_2H_3 \left\langle \begin{array}{l} NH_2\,HCl \\ NH_2 \end{array} \right.$$

stattgefunden hat, bleibt noch dahingestellt. Die Diacidität macht indessen die erstere Formel wahrscheinlicher.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

110. Heinrich Wald: Diazobrombenzol und Nitroäthan.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Absicht, ein carboxylhaltiges Derivat aus der Klasse der gemischten Azoverbindungen zu erhalten, habe ich das Diazoderivat der Amidobenzoësäure auf Nitroäthankalium einwirken lassen. Es war mir indessen unmöglich, den so entstehenden Körper, ohne Zweifel

$$C_6H_4\begin{cases} COOH \\ N_2 - C_2H_4NO_2 \end{cases}$$

rein zu halten, da ich kein Mittel fand, ihn von der stets gleichzeitig entstehenden Diazoamidobenzoësäure zu trennen. Die einfache Trennung von den Diazoamidokörpern durch blosses Lösen in Kali, die bei den vorher beschriebenen gemischten Azokörpern sofort zum Ziele führt, konnte hier, da auch das Diazoamidoderivat sauer ist, selbstverständlich nicht gelingen.

Viel leichter gelang die Darstellung eines bromhaltigen Abkömmlings des Azonitroätylphenyls.

Parabromanilin (Schmelzp. 63°) geht, in 2 Aeq. Salpetersäure gelöst, und dann mit Kaliumnitrit vermischt, leicht in Diazosalz über, welches in der mehrfach beschriebenen Art mit Kaliumnitroäthan behandelt, sogleich die erwartete Azoverbindung giebt. Selbst bei Arbeiten in sehr verdünnter Lösung scheidet sich das Kalisalz als voluminöser schön braunrother krystallinischer Niederschlag ab, der zur Auflösung noch eines ziemlich reichlichen Wasserzusatzes bedarf.

Aus der filtrirten Kalilösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Verbindung als rein gelben Niederschlag, welcher filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisirt wird. Die Substanz bildet ziegelrothe, glänzende Kryställchen, die auch in Aether, Eisessig, Chloroform u. s. w. löslich sind. Der Schmelzpunkt des Körpers (rasch erhitzt) liegt 135—138°, gleichzeitig findet Zersetzung statt. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich der Körper schon unter 100°.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gesättigt rothvioletter, nicht beständiger Farbe.

Die Formel ist die erwartete:

$$\overset{Br}{C_6H_4} - N_2 - C_2H_4NO_2$$

Das schön krystallisirte Kaliumsalz erhält man am besten rein durch Zusatz von conc. Kalilauge zur warmen wässrig-alkoholischen Lösung der Säure und Erwärmen bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit rothen Nadeln, die mittelst der Saugpumpe filtrirt, mit nicht mehr als der nöthigen Menge Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden.

Die Analyse ergab den für die Formel:

$$C_6H_4 \overset{Br}{---} N_2 \overset{NO_2}{---} C_2H_3K$$ berechneten Kaliumgehalt

	Berechnet.	Gefunden.
K	13.23	13.75

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt folgende Niederschläge:

mit $AgNO_3$ tief orange, schnell sich schwärzend,
- $Pb(C_2H_3O_2)_2$ hellroth,
- $CuSO_4$ grüngelb.

Ich bin mit einer eingehenden Untersuchung dieses Körpers beschäftigt.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

---

111. Paul Friese: Notiz über Nitromethan.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch Veränderung meines Wohnortes genöthigt, meine Arbeiten abzubrechen, möchte ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung über eine von mir beobachtete merkwürdige Reaction des Nitromethans machen.

Versetzt man Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge, so erstarrt dasselbe bekanntlich zu einem weissen Krystallbrei des Natriumsalzes. Wird nun die Mischung im Wasserbade erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein und man erhält 2 Schichten, die obere enthält wesentlich Alkohol und wenig Natriumverbindungen, die untere, braungefärbte enthält ein Natriumsalz gelöst. Nach dem Abgiessen der oberen Schicht und Erkalten erstarrt die untere zu grossen braunen Krystallen. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol werden diese gereinigt und in Form mehr als Zoll langer, feiner glänzender Spiesse erhalten, die nur noch schwach gefärbt sind. Diese Krystalle sind ein Natronsalz, welches beim Erhitzen heftig explodirt und im Gegensatz zum Natriumnitromethan vollkommen luftbeständig ist. Seine wässrige Lösung giebt mit Ag-, Hg-, Cu-, Pb- u. s. w. Salzen charakteristisch gefärbte Niederschläge. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Natriumsalzes giebt an Aether eine sehr schön krystallisirende, leicht zersetzbare stickstoffhaltige Säure ab. Das Natriumsalz giebt, wie die Natriumderivate des Nitromethans und seiner Homologen, mit salpetersaurem Diazobenzol einen gemischten Azokörper, welcher sich in orange farbenen Flocken abscheidet. Diese krystallisiren aus Alkohol in prachtvollen, zu Drüsen vereinigten Prismen, die einen stahlblauen Glanz haben, bei 168° unter Gasentwickelung schmelzen und stärker

erhitzt nnter Verbreitung eines gelben Rauches verpuffen. In conc. H_2SO_4 lösen sie sich mit rother Farbe. Von der kirschrothen, aus Natriumnitromethan nnd Diazobenzolnitrat erhaltenen Verbindung ist diese Substanz total verschieden.

Ueber die Zusammensetzung der neuen Verbindungen kann ich noch keine bestimmte Mittheilnngen machen. Das nähere Stndium dieser Reaction hat Hr. Dr. M. Lecco übernommen.

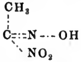
Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

---

112. Victor Meyer und M. Lecco: Synthese der Propylnitrolsäure.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor $1\frac{1}{2}$ Jahren haben Locher und der Eine von uns gezeigt[1]), dass die Aethylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3$, welche aus Nitroäthan und salpetriger Säure entsteht, auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan erhalten wird. Obwohl nun diese Bildungsweise derselben als Darstellungsmethode gegenüber derjenigen aus Nitroäthan und salpetriger Säure, welche so leicht zur Gewinnnng selbst grösserer Mengen der Nitrolsäure führt, in keiner Weise in Betracht kommt, so hatte doch die Reaction darnm ein besonderes Interesse, weil sie die Nitrolsäure als Abkömmlinge des Hydroxylamins erscheinen lässt, und ihre Constitution



mit grosser Wahrscheinlichkeit feststellte.

Aus diesem Grnnde schien es uns nicht überflüssig, die Gültigkeit der Reaction auch in einer andern als der Aethanreihe zu prüfen, und dadurch die Constitution auch der übrigen Nitrolsäuren weiter festzustellen. Unsere Versuche haben gezeigt, dass die Reaction in der Propylreihe mit derselben Leichtigkeit, wie in der Reihe des Aethans vor sich geht.

7 Theile salzsaures Hydroxylamin wurden in wenig Wasser gelöst, die äquivalente Menge titrirten Barytwassers hinzugefügt nnd dann 2 Theile aus primärem Nitropropan bereitetes Dibromnitropropan, znvor in etwas Alkohol gelöst, um es in der Flüssigkeit feiner zu vertheilen, eingetragen. Die Mischnng blieb nnter öfterem Umschütteln

[1]) V. Meyer und J. Locher, diese Berichte VII, S. 1137.

bei Zimmertemperatur 2 Tage lang stehen. Das Dibromnitroäthan war zum grössten Theil verschwunden. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, und der ätherischen Lösung, welche neben der Nitrolsäure die kleine Menge unangegriffenen Dibromids enthielt, die Säure durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. Die tiefrothe Natronlösung, durch Ansäuern entfärbt, gab nunmehr an Aether die Nitrolsäure ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein war. Dieselbe krystallisirte in den uns wohl bekannten, lichtgelben, zolllangen Prismen; durch Beobachtung aller ihrer so charakteristischen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Geschmack, Schmelzpunkt 60° C. (unter gleich darauf eintretender Zersetzung und Gasentwickelung), Farbe der Alkalilösungen, Zersetzung mit Schwefelsäure unter Entwickelung von Stickoxydulgas, wurde die unzweideutige Identität mit der früher aus Nitropropan und salpetriger Säure erhaltenen Säure erkannt. Die Reaction drücken wir durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C{=}\underline{[Br_2 + H_2]}{=}N{-}OH \\ \;\diagdown NO_2 \end{array} = 2HBr + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C{=}N \quad OH \\ \;\diagdown NO_2 \end{array}$$

aus. Die Ausbeute an Propylnitrolsäure war geringer wie bei dem analogen Versuche in der Aethanreihe. Wir erhielten nur gegen 20 pCt. der theoretischen Menge, während seiner Zeit aus Dibromnitroäthan 32 pCt. der berechneten Quantität Aethylnitrolsäure erhalten wurden. Es hat dies wohl seinen Grund in der grösseren Zersetzbarkeit der Propylnitrolsäure, welche bei den verschiedenen Reactionen noch leichter, als es bei der Aethylnitrolsäure der Fall ist, unter Abspaltung kohlenstofffreier Stickstoffverbindungen in die correspondirende Fettsäure (Propionsäure) übergeht.

---

113. W. Michler: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Notiz „über vierfach substituirte Harnstoffe" habe ich erwähnt, dass Chlorkohlenoxyd auf Diphenylamin unter Bildung eines Chlorides leicht einwirkt. (Diese Berichte VIII, 1664.)

Die Darstellung dieses Körpers gelingt sehr leicht. Man löst Diphenylamin in Chloroform und leitet in die Lösung so lange Chlorkohlenoxyd ein, bis die Masse nach einigem Stehen noch stark den Geruch des Gases zeigt. Die Reaction verläuft bei langsamem Gas-

strom sehr ruhig; ohne merkbare Temperaturerhöhung wird das Chlorkohlenoxyd absorbirt, während sich salzsaures Diphenylamin ausscheidet. Nach beendigter Reaction wird von dem salzsauren Salz abfiltrirt und das Chloroform verdunstet. Es hinterbleibt ein etwas bläulich gefärbter Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in hübschen weissen Blättchen erhalten wird.

Die Analyse gab Zahlen, welche zu der Formel:

$$CO\begin{cases} Cl \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

führen.

		Berechnet.	Gefunden.
Cl	=	15.34 pCt.	15.25 pCt.
N	=	6.05 pCt.	5.64 pCt.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kalihydrat giebt die Verbindung Chlorkalium, Diphenylamin nnd Kaliumcarbonat.

$$Cl - - CO - - N(C_6H_5)_2 + H_2O = HCl + CO_2 + NH(C_6H_5)_2.$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Diphenylharnstoffchlorid. — Unsymmetrischer Diphenylharnstoff.

Vermischt man das eben erwähnte Diphenylharnstoffchlorid mit alkoholischem Ammoniak, so erstarrt die vorher klare Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Zur Vollendung der Reaction wurde noch ca. eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt.

Höheres Erhitzen ist durchaus zu vermeiden, da sonst leicht die weiter nnten beschriebene Spaltung eintritt.

Nach dem Erkalten findet sich die Röhre mit hübschen, langen Krystallnadeln durchzogen, welche nach dem Verdunsten des Alkohols und Auswaschen mit Wasser den Schmelzpunkt 189° (uncorr.) zeigen; dieser blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant. Die Substanz giebt, wie die Diphenylaminderivate im Allgemeinen, beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine schöne blaue Lösung.

Die damit ausgeführten Analysen stimmen für einen Diphenylharnstoff von der Formel:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	73.58 pCt.	73.62 pCt.
H	5.66 pCt.	5.85 pCt.

Die Substanz ist also dem Carbanilid (Schmelzp. 235°) isomer und stellt den unsymmetrischen Diphenylharnstoff dar. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$N(C_6H_5)_2\cdots CO\cdots Cl + NH_3 = HCl + N(C_6H_5)_2\cdots CO\cdots NH_2.$$

Bei der Destillation mit festem Kalihydrat wird der Körper glatt gespalten in Dephenylamin, Kohlensäure und Ammoniak. Die Destillationsprodukte wurden in mit Salzsäure angesäuertes Wasser geleitet, und das Ammoniak mittelst der Nessler'schen Reagenz und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nachgewiesen; das aus der erhitzten Flüssigkeit ausgeschiedene Diphenylamin zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Aehnlich wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur zersetzend auf Diphenylharnstoff ein. Als derselbe mit überschüssigem Ammoniak einige Stunden auf 150° C. erhitzt wurde, resultirte ein Körper, der bei 54° C. schmolz und sich bei der Analyse, sowie in seinen Reactionen als Diphenylamin erwies.

	Berechnet.	Gefunden.
C =	85.20 pCt.	85.36 pCt.
H =	6.50 pCt.	6.83 pCt.

Die Reaction verläuft in folgendem Sinn:

NH_2
CO
$N\cdots C_6H_5 + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2C_6H_5.$
C_6H_5

Einwirkung von Anilin auf das Chlorid. Triphenylharnstoff.

Erhitzt man das Harnstoffchlorid in Chloroform gelöst mit zwei Molekülen Anilin etwa eine halbe Stunde lang auf 130° C., so findet ebenfalls Reaction statt. Das Umsetzungsprodukt wird von Chloroform befreit, mit Wasser und Salzsäure gewaschen, wobei sich ein fester Körper ausscheidet, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen weissen Nadeln erhalten wird.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 136° C. (uncorr.) Auch diese Substanz giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blau gefärbte Lösung.

Die Analysen führen zu der Formel des Triphenylharnstoffs:

NH
$\quad C_6H_5$
CO
$N\cdots C_6H_5$
$\quad C_6C_5$

	Berechnet.	Gefunden.
C =	79.17 pCt.	78.80 pCt.
H =	5.52 pCt,	5.40 pCt.
N =	9.72 pCt.	9.82 pCt.

Bei der Destillation mit festem Kalihydrat spaltet sich der Körper in Anilin, Kohlensäure und Diphenylamin:

$$CO\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \\ \quad C_6H_5 \end{cases} + HOH = CO_2 + NH(C_6H_5)_2 + NH_2\,C_6H_5 + CO_2$$

Die Zersetzungsprodukte wurden in salzsäurehaltiges Wasser geleitet und das gebildete Diphenylamin als solches durch den richtigen Schmelzpunkt erkannt, während das Anilin durch die Chlorkalkreaction, sowie mit alkoholischem Kali und Chloroform nachgewiesen wurde.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 150° resultirte ein in Alkohol schwer löslicher Körper, welcher den Schmelzpunkt 230° C. zeigte und nach einer Analyse, sowie durch seine Reactionen sich als Carbanilid erwies. Die Reaction verläuft also in folgendem Sinne:

$$CO\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \\ \quad C_6H_5 \end{cases} + N\begin{cases} H_2 \\ C_6H_5 \end{cases} = CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + NH(C_6H_5)_2$$

	Berechnet.	Gefunden.
C =	73.58 pCt.	73.17 pCt.
H =	5.66 pCt.	5.89 pCt.

Aehnlich wirkt auch Diphenylharnstoffchlorid auf Toluidin und Pseudotoluidin ein unter Bildung dreifach substituirter Harnstoffe, worüber nächstens nähere Mittheilung folgen wird.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylanilin. Phenyläthylharnstoffchlorid.

Leitet man Chlorkohlenoxydgas in mit $CHCl_3$ verdünntes Aethylanilin, so erstarrt die Flüssigkeit nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird das überschüssige Aethylanilin mit Salzsäure entfernt und es hinterbleibt ein violett gefärbter Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Abpressen zwischen Filtrirpapier in kleinen, weissen Nadeln erhalten wird.

Der Körper besitzt einen angenehmen Geruch und schmilzt bei ca. 52° C. (uncorr.)

Die Analyse gab dem Körper, welcher sich bei der Prüfung chlorhaltig erwies, die Formel:

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{Cl} \\ \mathrm{NC_6H_5} \\ \quad \mathrm{C_2H_5}\end{cases}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C =	58.8 pCt.	59.3 pCt.
H =	5.44 pCt.	5.11 pCt.

Auch dieses Chlorid giebt mit Ammoniak, Anilin und Aethylanilin substituirte Harnstoffe, deren Untersuchung mich noch beschäftigt.

Der vierfach phenylirte Harnstoff:

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{N}\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{C_6H_5}\end{matrix} \\ \mathrm{N}\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{C_6H_5}\end{matrix}\end{cases}$$

welchen ich aus dem Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin bereits rein erhalten und analysirt habe (Schmp. 183°) und welcher gut krystallisirt, ist ebenfalls in Untersuchung.

Aus dem Mitgetheilten erhellt eine interessante Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der fetten und der aromatischen secundären Amine gegen Phosgen. Während das Diäthylamin direkt in Tetraäthylharnstoff übergeht, werden die aromatischen Vertreter dieser Klasse von Aminen nur in Chloride der Formel:

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{Cl} \\ \mathrm{NRR_1}\end{cases}$$

übergeführt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

114. W. Michler: Zur Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich meiner Versuche über Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amine habe ich auch das Verhalten dieses Gases gegen Dimethylanilin geprüft.

Chlorkohlenoxyd wurde in einer Röhre mittelst einer Kältemischung condensirt und in die Flüssigkeit Dimethylanilin eingetragen, so dass erstere noch im Ueberschuss vorhanden war. Hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen und etwa eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt. Die Reaction gelingt übrigens, wenn auch weniger rasch, bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach dem Oeffnen der Röhre, deren Inhalt eine blau gefärbte, von Krystallen durchzogene Masse darstellte, wurde das überschüssige Chlorkohlenoxyd durch einen trockenen Kohlensäurestrom entfernt; der Röhreninhalt ward hierauf mit Wasser behandelt, wobei sich ein fester, mit einem blauen Farbstoff behafteter Körper ausschied. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol und Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde der Farbstoff vollständig beseitigt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schieden sich nun breite, kurze, farblose Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 235° C. und zeigen die charakteristischen Eigenschaften einer Amidosäure, d. h. sie besitzen sowohl saure als basische Eigenschaften; sie lösen sich leicht sowohl in Kali wie Salzsäure, sind aber in wässriger Essigsäure unlöslich.

Die ausgeführten Analysen geben den Körper die Formel einer Dimethylamidobenzoësäure.

	Berechnet.	Gefunden.
C	65.45 pCt.	65.34 pCt. und 65.34 pCt.
H	6.66 pCt.	6.61 pCt. und 6.64 pCt.

Die Reaction verläuft ohne Zweifel in folgendem Sinne:

$$2\,N\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix} + COCl_2 = HCl\;N\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix} + N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_6H_4COCl\end{matrix}$$

Aus dem so erhaltenen Dimethylamidobenzoësäurechlorid wird alsdann durch Einwirkung von Wasser die freie Säure erhalten.

$$N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_6H_4COCl\end{matrix} + HOH = HCl + N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_6H_4COOH.\end{matrix}$$

Um die Identität mit einer der Dimethylamidobenzoësäuren nachzuweisen, suchte ich mir zunächst die noch nicht bekannte Dimethylamidobenzoësäure aus Paraamidobenzoësäure darzustellen, da der hohe Schmelzpunkt des Körpers auf eine Paraverbindung schliessen liess und der Schmelzpunkt der Metadimethylamidobenzoësäure von P. Griess viel niedriger liegt.

Darstellung der Dimethylamidobenzoësäure aus Paraamidobenzoësäure.

3 Mol. Kalihydrat wurden in Methylalkohol gelöst und mit 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Paraamidobenzoësäure drei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt.

Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst und alsdann mit Ammoniak neutralisirt. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich sofort die freie Säure aus. Dieselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schied sich beim Erkalten

der alkoholischen Lösung in Krystallen aus, welche den aus dem Dimethylanilin erhaltenen vollkommen glichen.

Die Krystalle zeigten an demselben Thermometer ebenfalls genau den Schmelzpunkt 235° C.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beide Säuren identisch sind und als Dimethylparaamidobenzoësäure betrachtet werden müssen.

Diese Versuche zeigen, dass das Chlorkohlenoxyd, welches auf Benzol selbst bei den höchsten Temperaturen nicht wirkt, doch schon bei Zimmertemperatur auf das durch Einführung eines positiven Atomcomplexes basisch gemachte Benzol in gleicher Weise wie auf Anthracen reagirt und zur Synthese kohlenstoffreicherer Carbonsäuren führt, offenbar weil hier Gelegenheit zur Bindung der gebildeten Salzsäure gegeben ist.

Ich beabsichtige, das Verhalten des Chlorkohlenoxyds noch auf andere Amine zu prüfen und behalte mir bezügliche Mittheilungen hierüber vor. Mit überschüssigem Dimethylanilin stärker erhitzt, giebt das Phosgen ketonartige Körper, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Obige Arbeiten wurden in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Victor Meyer ausgeführt und ich erlaube mir, ihm den innigsten Dank auszusprechen für den lebhaften Antheil, welchen er stets an denselben nahm.

Zürich, Ende Februar 1876.

---

115. Paul Hepp: Ueber Trinitrobenzol.

(Eingegangen am 14. März.)

Bei der relativen Leichtigkeit, mit welcher sich Trinitroderivate des Toluols, Xylols, Mesitylens etc. bilden, schien es mir wahrscheinlich, dass auch Benzol sich direkt in ein Trinitrobenzol überführen liesse. Dies ist in der That der Fall. Ueber die Existenz eines Trinitrobenzols sind in der Litteratur sehr wenige Angaben vorhanden. Kekulé [1]) hat vor 10 Jahren angegeben, dass Salpetersäure auf Dinitrobenzol weiter einwirkt; hat aber nichts über das entstandene Produkt mitgetheilt.

Die Reaction von Salpetrigäther auf Pikramid, bei welcher man die Bildung von Trinitrobenzol erwarten dürfte, führt, wie V. Meyer und Stüber [2]) nachgewiesen haben, nicht zum Ziele.

Endlich haben Salkowsky und Rehs [3]) durch Einwirkung von

---

[1]) Kekulé, Annal. CXXXVII, S. 167, Anmerkung.
[2]) V. Meyer und Stüber, Annal. CLXV, S. 187.
[3]) Diese Ber. VII, 371.

Salpetrigäther auf β-Dinitranilin in sehr geringer Menge neben Dinitrobenzol eine Substanz erhalten, von welcher sie vermuthen, es sei Trinitrobenzol.

Obwohl die Reaction sonderbar erscheint, so halte ich es nicht für unmöglich nach den angeführten Eigenschaften, dass diese Forscher wirklich Trinitrobenzol unter Händen gehabt haben.

Ich beabsichtige diese Arbeit zu wiederholen um die fragliche Substanz direkt mit der meinigen vergleichen zu können. In Nachfolgendem werde ich nun die Darstellungsweise und Eigenschaften des Trinitrobenzols beschreiben.

Je 2 Gr. Metadinitrobenzol vom Schmp. 87° wurden mit ungefähr 20 Gr. eines Gemisches von 2 Vol. krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (wie sie gegenwärtig in den Handel gebracht wird) und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure in starke Röhren aus böhmischem Glas eingeschmolzen, 1 Tag bei 80° und 2 bis 3 Tage bei 130—140° digerirt.

Beim Oeffnen der Röhren war starker Druck vorhanden: der Inhalt derselben in Wasser gegossen giebt einen weissen Niederschlag, welcher nur 2 bis 3 mal aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt zu werden brauchte, um sofort rein zu sein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C^6 H^3 (NO^2)^3$		Gefunden.
C	33.80	33.48
H	1.42	1.57
N	19.71	20.29

Das Trinitrobenzol bildet aus Alkohol krystallisirt weisse Blättchen oder farrenkrautartig verzweigte Nadeln vom Schmp. 121—122°, welche leicht sublimiren.

In Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig löslich; leichter in Aether, sowie in heissem Alkohol; auch in siedendem Wasser löst es sich in geringer Menge. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nicht destilliren.

Die Ausbeute ist keineswegs gering: aus 4 Gr. $C^6 H^4 (NO^2)^2$ erhielt ich zum Beispiel 1.450 Gr. ganz reines Trinitrobenzol. Ueber Reduktionsprodukte hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

Zürich, 12. März 1876, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

116. C. Böttinger: Ueber Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut zu Bonn.)

(Eingegangen am 14. März.)

Im Verlaufe meiner Untersuchung, die Bildungsweise der Brenzweinsäure, Uvinsäure und Uvitinsäure aus Brenztraubensäure zu erforschen, worüber ich in einer späteren Mittheilung berichten werde, machte ich die Beobachtung, dass bei der Zersetzung brenztraubensaurer Salze mit Schwefelwasserstoff unter Anderem schwefelhaltige Körper in allerdings kleiner Menge entstehen. Da mir diese Bildungsweise interessant erschien, glaubte ich es nicht versäumen zu dürfen, sie zu verfolgen.

Stellt man mit Hülfe von in Wasser suspendirtem Silberoxyd und Brenztraubensäure das auf diese Weise schön ausfallende Silbersalz dar und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, so beobachtet man bei nachherigem Filtriren der lauwarmen Flüssigkeit, die Ausscheidung eines weissen Salzes im Filtrat. Sammelt man dasselbe und erwärmt es mit Wasser, so zersetzt es sich unter Abspaltung von Schwefelsilber. Beim Abdampfen des Filtrates auf dem Wasserbade oder beim Abdestilliren desselben, um überschüssige Brenztraubensäure zu entfernen, scheidet sich gleichfalls viel Schwefelsilber aus. Hat man die überschüssige Flüssigkeit und Brenztraubensäure auf die eine oder andere Weise entfernt, so resultirt ein Syrup, welcher wesentlich ein Gemenge von einer nicht flüchtigen, schwefelfreien Substanz (nach Untersuchung wahrscheinlich Dibrenztraubensäure) und einem schwefelhaltigem Körper ist. Da das Bleisalz der letztern Säure sehr leicht in Wasser löslich ist, so gelangt die Trennung derselben durch Fällen mit neutralem essigsauren Blei. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, vom schwefelsaurem Blei abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Körper ist in Aether ziemlich schwer löslich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittel blieb ein Syrup, welcher nach einiger Zeit vollkommen erstarrte. Die abgepresste Masse wurde mit wenig kaltem Wasser behandelt. Es blieb ein weisser, pulveriger Körper zurück, welcher in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen Prismen krystallisirt. In reinem Zustand schmilzt der Körper bei 141°. Es war mir bei den kleinen, bis jetzt zu Gebote stehenden Mengen nicht möglich, Eingehenderes über die Natur dieses Körpers zu erfahren. Eine Analyse führte zu folgenden Zahlen: C = 33.37 pCt., H = 4.86 pCt., S = 31.93 pCt., woraus sich mit ziemlicher Annäherung die Formel $C_3H_4SO_2$ berechnen lässt.

Die Wahrscheinlichkeit war gross, dass ein Körper dieser Zusammensetzung direkt aus Brenztraubensäure und Schwefelwasserstoff erhalten werden könne. Leitet man dieses Reagens in reine, nicht

verdünnte Säure, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Körper aus, dessen Menge sich allmälig so vermehrt, dass die ganze Flüssigkeit in einen härtlichen Brei umgewandelt wird. Um die Einwirkung möglichst durchgreifend zu machen, wurde die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt.

Eigenthümlicher Weise zerfällt jedoch der gebildete weisse Körper bei Behandlung mit Wasser, ja schon beim längeren Stehen in der nicht mit Wasser verdünnten Flüssigkeit, er löst sich vollkommen und leicht auf und scheidet sich beim längeren Stehen nicht wieder ab. Concentrirt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so entweicht Brenztraubensäure, ausserdem macht sich in untergeordneter Weise der Geruch nach H_2S geltend. Um die Zusammensetzung des direkt ausgeschiedenen, weissen Körpers zu erfahren, benutzte ich seine Eigenschaft in kaltem Aether schwer löslich zu sein, zur Reinigung. Derselbe wurde auf ein Filter gegeben, mit Aether gewaschen, durch Ausbreiten auf einem porösen Teller getrocknet und in den Exsiccator gebracht. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

C = 37.19 pCt.	H = 4.08 pCt.	S = 16.49 pCt.
C = 37.50 -	H = 4.39 -	—
C = verloren	H = 4.37 -	—

woraus sich die Formel $C_6H_8SO_5 = C_3H_4O_3 + C_3H_4O_2S$ berechnet.

Dieser Körper beginnt bei 87° unter Zersetzung zu schmelzen. Erwärmt man ihn, so schmilzt er zu einer vorübergehend röthlichvioletten Masse und es macht sich der stechende Geruch nach Brenztraubensäure geltend. Eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz, wahrscheinlich die oben beschriebene, bleibt zurück.

Da durch eingetretene Ferien die Arbeiten für längere Zeit unterbrochen sind, so muss ich mich einstweilen mit diesen dürftigen Angaben begnügen.

Bonn, 12. Februar 1876.

---

117. Alexis Brückner: Oxydation des Isoxylols (aus Steinkohlentheeröl) durch verdünnte Salpetersäure zu Metatoluylsäure.

(Eingegangen am 15. März.)

Käufliches Xylol (aus Steinkohlentheeröl) vom Siedepunkt 138 bis 141° wurde zunächst mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, 3 Vol. Wasser) längere Zeit im Kolben mit Steigrohr

erhitzt, darauf der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff im Dampfstrome abdestillirt. Es genügt jetzt zur nöthigen Reindarstellung des Isoxylols einfaches Ausschütteln des Destillats mit Ammonflüssigkeit, Nachwaschen mit Wasser und Trennung des Kohlenwasserstoffs von der wässerigen Schicht mittelst eines Scheidetrichters. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff wurde in geschlossenen Röhren in kleinen Portionen (5—10 Grm.) mit verdünnter Salpetersäure auf 130—150° ein oder zwei Tage erhitzt. Unter diesen Bedingungen geht die Oxydation des durch blosses Kochen mit verdünnter Salpetersäure nicht oxydirbaren Metaxylols leicht und sehr vollständig von Statten. Nimmt man 1 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. H_2O, so erhält man neben wenig Metatoluylsäure viel Isophtalsäure, wählt man das Verhältniss 1 Säure zu 2 Wasser, so erhält man ungefähr gleiche Mengen beider Säuren. Mit noch stärkerer Verdünnung sollen erst Versuche angestellten werden.

Nach dem Oeffnen der Röhren, in denen sich starker Druck zeigte, wurde das darin ausgeschiedene Säuregemenge abfiltrirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das wässerige Destillat, in dem die Metatoluylsäure sich allein in Lösung befand, wurde durch Kochen mit Bariumcarbonat in das Barytsalz übergeführt und das Filtrat auf ein sehr kleines Volumen gebracht. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Metatoluylsäure filtrirt man, wäscht mit nicht zu grossen Mengen Wasser aus und krystallisirt aus Wasser um. Sie scheidet sich beim raschen Erkalten der Lösung in der Regel in langen, feinen Nadeln ab, aus sehr verdünnter Lösung beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure in klaren, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 105—106°. Eine Probe der Säure sublimirt, zeigte denselben Schmelzpunkt. Zur weiteren Feststellung der chemischen Natur der erhaltenen Säure wurde dieselbe mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt[1]). Die nach der sehr glatt verlaufenen Oxydation erhaltene Säure war fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln sich ausschied; sie schmolz noch nicht bei 296° und ihr leicht lösliches Bariumsalz krystallisirte in sternförmig vereinten Prismen. Alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel über die Natur des entstandenen Oxydationsproduktes (Meta (oder Iso-) phtalsäure) und liefern mithin den stricten Beweis für die Thatsache, dass Isoxylol unter Anwendung von Druck durch verdünnte Salpetersäure mit Leichtigkeit in die entsprechende einbasische Säure (Metatoluylsäure) übergeführt werden kann. Es ist meine Absicht, auf diesem Wege grössere Mengen von Metatoluylsäure darzustellen, um die Substitutionsderivate

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 253.

dieser Säure näher zu untersuchen und mit den von mir von der Paratoluylsäure aus dargestellten [1]) und noch darzustellenden zu vergleichen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, März 1876.

118. Alexis Brückner: Monobromparatoluylsäure aus Paratoluylsäure und Brom.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Einführung von Brom in die Benzolgruppe der Paratoluylsäure gelingt leicht, wenn man in stark überschüssiges, trockenes Brom trockne Paratoluylsäure einträgt, circa 12 Stunden stehen und das überschüssige Brom in der Kälte verdunsten lässt. Die zurückbleibende Säure wird zur Entfernung von etwa noch vorhandener Toluylsäure einige Zeit mit Wasser gekocht und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in heissem, aus welchem sie in kleinen Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie ebenfalls in feinen, büschelförmig vereinten Nadeln. Sehr schöne Krystallisationen erhält man aus einer Lösung der Säure in wässrigem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 204°. Sie sublimirt in feinen Blättern.

Das in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem viel leichter lösliche Bariumsalz krystallisirt in feinen Nadeln von der Zusammensetzung

$$(C_6H_3\,Br\,CH_3\,COO)_2\,Ba + 4\,H_2O$$

nach einer Wasser- und Bariumbestimmung der Verbindung:

	Theorie.	Versuch.
$4\,H_2O$	11.30	11.38
Ba	24.25	24.09
(wasserfreies Salz.)		

Alle hier angeführten Eigenschaften der aus Brom und reiner Paratoluylsäure gewonnenen Monobromsäure beweisen klar, dass diese Säure identisch ist mit der von Jannasch und Dickmann [2]) durch Oxydation des krystallisirten Bromparaxylols dargestellten Monobromparatoluylsäure.

Göttingen, Universitätslaboratorium, März 1876.

[1]) Diese Ber. VIII, 1678.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 171, 88.

119. E. Salkowski: Ueber die Bildung des Indols im Thierkörper.

(Eingegangen am 15. März.)

Meine Notiz in Heft 2 über den gleichen Gegenstand hat eine Entgegnung von Nencki in Heft 4 erfahren, die zum Theil auf einem Missverständniss beruht, zum Theil aber auch in abweichenden Ansichten über diesen Gegenstand begründet ist. Um mit dem ersteren anzufangen, so scheint Nencki anzunehmen, ich hätte behauptet, das Indol entstehe beim Hungerzustand durch die Einwirkung ungeformter Fermente. Dies ist ein Irrthum: ich habe das nicht gesagt. Ich habe nur gesagt, es entstehe in diesem Falle durch die Fermente der Gewebe, ganz unabhängig von der Pankreasverdauung; ich habe dabei absichtlich durchaus offen gelassen, welcher Art dieses Ferment ist, ob geformt oder ungeformt. Seit Béchamp die Mikrozymen in den Geweben entdeckt hat — es scheint mir eine Sache der Gerechtigkeit, diesen ältesten Namen zu acceptiren — und das Vorkommen von Keimen niederer Organismen in lebenden Geweben von verschiedenen Seiten bestätigt ist, ganz besonders aber, seitdem im Laboratorium von Hoppe festgestellt ist, dass thierische Gewebe aus sich heraus, ohne dass etwas Neues, wie Bacterien oder irgend ein anderes Ferment von aussen hinzukommt, Indol bilden können — seit alle diese Erfahrungen — sage ich — gemacht sind, liegt die Möglichkeit, dass diese Keime auch im lebenden Körper an dem Zerfall des Eiweiss und der Indolbildung betheiligt sind, ohne Zweifel vor, aber auch nicht mehr als die Möglichkeit; sie weiter zu discutiren, liegt ausserhalb des Rahmens dieser Berichte und würde auch hinreichender experimenteller Grundlagen entbehren. — Wenn Nencki fortfährt „nichts steht der Annahme im Wege, dass die minimalen Quantitäten von Indol (sc. beim Hunger) nicht im Darm, sondern wo anders gebildet werden“, so könnte Jemand, der meine Notiz nicht gelesen hat, in der That auf die Idee kommen, ich hätte das Gegentheil behauptet. Und doch ist das nicht der Fall. Ich vermag vielmehr zwischen dem, was ich gesagt habe, und dem, was Nencki sagt, keinen anderen Unterschied zu entdecken, als dass es bei mir nicht „wo anders“ heisst, sondern: in den Geweben. — Was den zweiten Punkt betrifft, ob unter der Einwirkung von gelöstem Ferment, das frei ist von allen körperlichen Elementen, Indol aus Eiweiss entstehen könne, so weiss ich wohl, dass N. diese Frage verneint, indem er diese Rolle ausschliesslich niederen Organismen zuschreibt. Ich bestreite auch natürlich nicht, dass die Bacterien Indol aus Eiweiss bilden können, allein ich kann die Ansicht von Nencki nicht theilen. Es ist besonders Hoppe, der auf die Spaltungen von Eiweiss durch gelöste Fermente der Gewebe hingewiesen und den Nachweis geführt

hat, dass dabei dieselben Produkte entstehen, wie bei der Fäulniss[1]). Indol ist an der betreffenden Stelle allerdings nicht erwähnt, allein es wäre doch in der That sehr auffallend, wenn alle Produkte gleich wären und nur das Indol dabei fehlen sollte. Dass bei den Versuchen von Hüfner mit Pankreasferment Indolbildung nicht beobachtet ist, bestreite ich natürlich nicht — es fehlt aber mitunter auch bei der Bacterienfäulniss. Uebrigens habe ich Hüfner nur insofern citirt, als er das eiweissspaltende Ferment aus Geweben rein dargestellt hat. Ich selbst habe Indolbildung mit Pankreasferment ohne alle Bacterien und zwar schon nach Verlauf einiger Stunden beobachtet; aber wenn ich auch diese gelegentlichen Beobachtungen nicht urgiren will, so finden sich Stützen für meine Ansicht in neueren von Hoppe selbst oder unter seiner Leitung ausgeführten Arbeiten[2]): ich erwähne die Indolbildung aus Fibrin unter Aether, der mit Sicherheit jede Mitwirkung geformter Elemente ausschliesst, ferner die Indolbildung aus Eiweiss beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. Wie dem nun auch sei, mag das Indol im Darmkanal durch Bacterien entstehen oder durch das gelöste Ferment des Pankreas, soviel ist sicher, dass in den Geweben selbst Indol entsteht und man kann daraus in der That auf Aehnlichkeit dieser Spaltung mit Fäulniss schliessen, wenn auch der Ausdruck „beide Processe identisch sind" zuviel sagen mag (vergl. auch hierüber die angeführten Arbeiten Hoppe-Seyler's).

Ich benutze die Gelegenheit noch, um nachzutragen, dass M. Jaffe schon früher Indigobestimmungen im Harn bei Fleischkost ausgeführt hat, was ich zu meinem Bedauern übersehen habe: auch Jaffe hat ziemlich reichliche Indigoausscheidung bei Fleischfütterung beobachtet und constatirt, dass es auch beim Hungern nicht verschwindet[3]).

---

120. Ferd. Tiemann: Ueber die der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVI; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

In No. 3, Seite 273 des laufenden Jahrganges dieser Berichte publicirt Hr. E. Erlenmeyer unter dem Titel: „Ueber Vanillinbildung aus Eugenol" eine kurze Notiz.

Der Hr. Verfasser theilt darin mit, 1) dass ihm die von mir veröffentlichten Abhandlungen und vorläufigen Notizen über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille, über Vanillinsäure, über eine synthetische Bildungsweise des Vanillins etc., über Coniferylalkohol etc., so wie über eine Bildungsweise der Va-

---

[1]) Tübing. med. chem. Unters. Hft. IV.

[2]) Pflüger's Annal. Bd. XII, Hft. 1.

[3]) Med. Centralbl. 1872, S. 480.

nillinsäure und des Vanillins aus Eugenol in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlich seien. Er führt an 2) dass bei geeigneter Behandlung von Eugenolkalium mit Kaliumpermanganat, ja vielleicht auch mit Kaliumhydrat allein, Vanillin gewonnen werden könne, in dem gleichzeitig, wahrscheinlich als Zwischenproduct zwischen Eugenol und Vanillin, ein einige Grade über 100 schmelzendes Polymeres des Eugenols entstehe, und spricht 3) den Wunsch aus, dass es ihm überlassen werden möchte, das Studium des Eugenols und der von ihm angedeuteten Beziehungen desselben zu anderen Körpern auch experimentell zu Ende zu führen.

Die erste Mittheilung ist ihrem ganzen Charakter nach eine rein persönliche und nicht sowohl an die chemische Gesellschaft als an meine Adresse gerichtet. Obgleich ich nun trotz eines regen Verkehrs mit einer grossen Anzahl von Fachgenossen bis jetzt von keiner anderen Seite auf Unklarheiten in meinen Publicationen aufmerksam gemacht worden bin, so glaube ich doch, aus der von Hrn. Erlenmeyer so scharf betonten Schwer- oder Un-verständlichkeit meiner Abhandlungen folgern zu müssen, dass ich mich an einigen Stellen derselben nicht ganz so klar, so allgemein verständlich für das wissenschaftliche Publicum, wie ich es beabsichtigte, ausgedrückt habe. Indem ich Hrn. Erlenmeyer für die mir gemachte Mittheilung meinen verbindlichen Dank sage, kann ich nicht umhin, meinem Bedauern Ausdruck zu geben, dass derselbe die ihm unverständlich erscheinenden Punkte nicht näher hat bezeichnen wollen.

Unter den einmal obwaltenden Verhältnissen glaube ich etwa Versäumtes nicht anders nachholen, etwaige Undeutlichkeiten nicht besser aufklären zu können, als indem ich die Gesellschaft um die Erlaubniss bitte, die bislang bei der Untersuchung des Vanillins und der damit verwandten Körper von meinen Freunden und mir erhaltenen, in verschiedenen Abhandlungen zerstreut niedergelegten Resultate nochmals im Zusammenhange kurz darlegen zu dürfen.

Coniferin und die durch Abbau desselben darstellbaren Verbindungen.

Zunächst erinnere ich daran, dass das nach der Formel $C_{16}H_{22}O_8$ zusammengesetzte Glucosid Coniferin bei der Einwirkung von Emulsin unter Aufnahme eines Mol. Wasser in Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ und ein krystallysirtes Spaltungsproduct $C_{10}H_{12}O_3$ zerfällt, und das letzteres bei der Oxydation Vanillin $C_8H_8O_3$ und Essigsäure resp. Acetaldehyd liefert; Vanillin wird durch Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck in Chlormethyl und Protocatechualdehyd:

$$C_6H_3\begin{cases}COH\\OH\\OH\end{cases}$$

zerlegt und dadurch als Methylprotocatechualdehyd:

$$C_6H_3\begin{cases}COH\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

charakterisirt.

Die Moleculargrösse des Coniferins $C_{16}H_{22}O_8$ und des krystallisirten Spaltungsproductes $C_{10}H_{12}O_3$ wurde in üblicher Weise aus den oben angeführten einfachen Zersetzungsproducten derselben geschlossen; der einzige für die Bestimmung der Moleculargrösse ausserdem zur Verfügung stehende Weg, nämlich der durch die Dampfdichtbestimmung blieb bei den obigen Verbindungen ausgeschlossen, weil dieselben nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Es ist jedoch durchaus kein Grund vorhanden, etwa ein Multiplum der obigen Formeln als Moleculargrösse des Coniferins und seines Spaltungsproductes anzunehmen; denn bei dem eingehenden Studium dieser Verbindungen ist keine einzige Beobachtung gemacht worden, welche mit der aus den Zersetzungsproducten gefolgerten einfachen Molecnlargrösse auch nur im Entferntesten in Widerspruch steht.

Da das Coniferinspaltungsproduct $C_{10}H_{12}O_3$ bei der Oxydation in Vanillin übergeht, so muss in demselben ein Vanillinrest:

$$C_6H_3\begin{cases}C\text{---}\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

enthalten sein und die übrigen das Molecul dieser Verbindung zusammensetzenden Elemente (C_2H_5O) können nur, mit dem C dieses Vanillinrestes verbunden, in einer Seitenkette vorhanden sein, so zwar, dass die sich aus dieser Betrachtung ergebende Constitutionsformel des Coniferinspaltungsproductes die folgende Gestalt annimmt:

$$C_6H_3\begin{cases}(C_3H_5O)\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

Der Umstand, dass das Spaltungsproduct wie das Vanillin beim Zusammentreffen mit Basen einfache Phenolsalze zu bilden vermag, steht mit der Annahme dieser Formel völlig in Einklang; die Bildung von Vanillin aus dem Spaltungsproducte beruht nach derselben auf einer einfachen Oxydation der Seitenkette und findet so eine durchaus natürliche Erklärung.

Eine früher von Haarmann und mir gemachte Annahme, dass das Spaltungsproduct des Coniferins der Aethylaether des Vanillins

$$C_6H_3\begin{cases}COH\\OC_2H_5\\OCH_3\end{cases}$$

sei, wurde hinfällig, als der eine von uns die nach der zuletzt angeführten Formel zusammengesetzte Verbindung synthetisch dargestellt und als vollständig verschieden von dem Coniferinspaltungsproduct

erkannt hatte; sie wurde hinfällig, als wir bei der Untersuchung anisolartiger (phenetolartiger) Verbindungen immer mehr die Erfahrung machten, dass in denselben die am Benzolkern haftenden Alkoholreste (OCH_3) (OC_2H_5) bei Einwirkung oxydirender Agentien nicht verändert werden.

Die die Seitenkette des Coniferinspaltungsproductes zusammensetzenden Elemente C_3H_5O können, wie ich früher gezeigt habe, in dreifach verschiedener Weise, entweder

1) zu einem Ketonreste:

$$-CO-C_2H_5 \quad \text{oder} \quad -CH_2-CO-CH_3,$$

2) zu einem Aldehydreste:

$$-CH_2-CH_2-COH \quad \text{oder}$$

3) zu einem Alkoholreste:

$$-C_3H_4(OH)$$

gruppirt sein. Die ersten beiden Möglichkeiten sind auszuschliessen, weil das Spaltungsproduct durchaus keine der charakteristischen Eigenschaften und Umsetzungen der keton- oder aldehyd-artigen Verbindungen zeigt, und es bleibt somit nur die dritte Annahme übrig, dass dasselbe eine nach der Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_4(OH)\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

zusammengesetzte alkoholische Verbindung sei. Ich habe aus diesem Grunde dem Spaltungsproduct den Namen Coniferylalkohol gegeben.

Dem Alkoholrest $C_3H_4(OH)$ entspricht der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest C_3H_5 oder $-CH=CH-CH_3$, d. i. ein Propylenrest, welcher häufig in Verbindung mit dem Benzolrest C_6H_5 vorkommt. Das Anethol

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3,\end{cases}$$

und wie neuerdings Erlenmeyer und Wassermann[1]) nachgewiesen haben, auch das Eugenol

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OH\\OCH_3,\end{cases}$$

sowie sämmtliche Glieder der Zimmtsäuregruppe sind Derivate des Kohlenwasserstoffs Phenylpropylen.

Die meisten der sich von dem Phenylpropylen ableitenden Körper sind dadurch ausgezeichnet, dass sie mit grosser Leichtigkeit in polymere Verbindungen übergehen und dass sie durch Oxydation

[1]) E. Erlenmeyer, Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie 1875, Heft 1, S. 114. — Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, S. 387.

der Seitenkette neben Säuren auch grössere Mengen von Aldehyden liefern.

Diese für die Abkömmlinge des Phenylpropylens so charakteristischen Eigenschaften findet man in ausgesprochener Weise bei dem Coniferylalkohol wieder. Derselbe polymerisirt sich ohne äussere Veranlassung bereits bei längerem Aufbewahren, giebt bei der Oxydation eine aldehydartige Verbindung (Vanillin); kurz an seiner Zugehörigkeit zu den Derivaten des Phenylpropylens kann nicht gezweifelt werden.

Die in diesem Falle einzig mögliche Formel:

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_4(OH) \\ OH \\ OCH_3 \end{cases}$$

charakterisirt den Conyferylalkohol als einen aromatischen Alkohol, welcher zugleich Phenol ist, und in der That stimmt sein chemisches Verhalten, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung[1]) betont habe, mit dieser Auffassung vollständig überein.

Genau wie Saligenin: $C_6H_4 \begin{cases} CH_2OH \\ OH \end{cases}$

und Vanillylalkohol: $C_6H_3 \begin{cases} CH_2OH \\ OH \\ OCH_3, \end{cases}$

die einzigen ausserdem bekannten aromatischen Alkohole gleicher Art, löst derselbe sich leicht und unverändert in alkalischen Flüssigkeiten auf. Genau wie bei diesen, ja noch weit leichter, entsteht beim Erhitzen seiner wässerigen oder schwach alkoholischen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren unter Wasserspaltung eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung, für welche ich den Namen Coniferetin vorschlage.

Das Coniferin selbst kann als eine ätherartige Verbindung aufgefasst werden, als Coniferylalkohol, in welchem der Wasserstoff des Benzolhydroxyls durch den Zuckerrest $C_6H_{11}O_5$ vertreten ist. Man kann daher die Zusammensetzung des Coniferins durch die folgende Formel:

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_4(OH) \\ OC_6H_{11}O_5 \\ OCH_3 \end{cases}$$

wiedergeben. Dass der Coniferylalkohol- und Zuckerrest in der That an der aus der obigen Formel ersichtlichen Stelle zusammenhaften, erhellt aus der von Reimer[2]) und mir aufgefundenen Bildung von

Zuckervanillinsäure $C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ OC_6H_{11}O_5 \\ OCH_3 \end{cases}$ aus Coniferin.

---

[1]) Diese Berichte VIII, S. 1133.

[2]) Ibid. 515.

Verbindungen der Vanillin- und Coniferylreihe.

Die Untersuchung des Coniferins hat somit zwei neue Verbindungen kennen gelehrt, einen Aldehyd, den Vanillinaldehyd, und einen Alkohol, den Coniferylalkohol.

Jedem Aldehyd entspricht aber eine Säure, ein Alkohol und ein Kohlenwasserstoff, jedem Alkohol entspricht ein Kohlenwasserstoff, und wenn derselbe ein primärer ist, auch ein Aldehyd und eine Säure. Von dem Augenblicke an, in welchem die Natur des Vanillins und Coniferylalkohols klar erkannt war, musste ich mir daher die Aufgabe stellen, die Verbindungen, welche nach dem soeben Gesagten in naher Beziehung zu Vanillin und Coniferylalkohol stehen, aufzusuchen, und es ist mir im Verein mit meinen Freunden gelungen, diese Aufgabe fast vollständig zu lösen.

Um das erstrebte Ziel zu erreichen, mussten die von der Theorie angedeuteten Glieder der Vanillin- und Coniferylreihe dargestellt werden; gleichzeitig aber lag es uns ob, auf bereits erforschten benachbarten Gebieten nach Gliedern dieser Reihen zu suchen.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind sämmtlich Glieder der Protocatechureihe, insofern sie alle den Protocatechusäurerest:

$$C_6H_3\begin{cases} C\text{---} \\ O\text{---} \\ O\text{---} \end{cases}$$

enthalten. Bei allen ist die freie Affinität des einen der beiden Sauerstoffatome dieses Restes durch Wasserstoff, die des anderen durch Methyl gesättigt und es können hier je nach der relativen Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppe zu der Kohlenstoffseitenkette je zwei isomere Verbindungen entstehen, wie dies die von Reimer und mir nachgewiesene [1]) Existenz zweier verschiedener Monomethylprotocatechusäuren darthut. Die eine dieser Säuren ist die im Folgenden mehrfach erwähnte, durch Oxydation von Vanillin, Coniferin u. s. f. dargestellte Vanillinsäure (Schmelzpunkt 207°, nicht 211°, wie früher angegeben), die andere [2]) die aus der Dimethylprotocatechusäure durch Methylabspaltung erhaltene Monomethylprotocatechusäure (Schmelzpunkt 250°). Ueber die absolute Stellung, welche die Methoxyl- und Hydroxylgruppen in diesen beiden Säuren der Kohlenstoffseitenkette gegenüber einnehmen, sind wir zur Zeit noch im Dunkeln; welches aber auch immer diese Stellung sei, soviel ist klar, dass man nur solche Substanzen als Glieder der Coniferyl- und Vanillinreihe ansprechen darf, in denen die Methoxyl- und Hydroxylgruppen sich genau in derselben Stellung zu der Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure befinden.

[1]) Diese Berichte VIII, 514.

[2]) Letztere Säure ist neuerdings auch durch Zersetzen der Methylnorhemipinsäure erhalten worden. [Diese Berichte IX, 72.]

Die der Vanillinreihe angehörigen Verbindungen unterscheiden sich von denen der Coniferylreihe dadurch, dass die ersteren als Abkömmlinge des Toluols $C_6H_5 - CH_3$, die zweiten als Abkömmlinge des Phenylpropylens $C_6H_5 - C_3H_5$ aufzufassen sind.

Künstlich dargestellte Verbindungen.

Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Vanillin geht wie alle Aldehyde in die entsprechende Säure, Vanillinsäure [1])

$$C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ OH \\ OCH_3 \end{cases}$$

über, wenn man dasselbe in feinvertheiltem Zustande längere Zeit der Einwirkung der Luft preisgiebt.

Behandelt man Vanillin in Lösung mit oxydirenden Agentien, so wird es entweder kaum verändert oder vollständig zerstört. Nur bei sehr vorsichtigem Manipuliren und bei Anwendung sehr schwacher Oxydationsmittel kann auch auf letzterem Wege Vanillinsäure dargestellt werden. Diese Erscheinung, welche mehr oder weniger alle phenolartigen Substanzen zeigen, nöthigt zu der Annahme, dass Oxydationsmittel unter nahezu gleichen Bedingungen oxydirend auf vorhandene Seitenketten und zerstörend auf den durch die eingetretene Hydroxylgruppe seiner Widerstandsfähigkeit beraubten Benzolkern einwirken.

Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3$. Lässt man lange Zeit (Monate hindurch) Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf Vanillin in wässriger Lösung einwirken, so erhält man eine hellgelb gefärbte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Neutralisirt man dieselbe vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so geht die hellgelbe Farbe in eine schwach röthliche über und das früher beschriebene Hydrovanilloin [2]) $C_{16}H_{18}O_6$ beginnt auszukrystallisiren. Nach zweitägigem Stehen hat sich dasselbe fast vollständig abgeschieden. Schüttelt man die davon abfiltrirte Flüssigkeit nunmehr mit Aether und lässt die durch Abdestilliren concentrirten Aetherauszüge, welche, wenn man genügend vorsichtig neutralisirt hat, farblos sind, verdunsten, so bleiben schöne, dicht sternförmig gruppirte, kaum gefärbte Krystalle zurück, welche durch die Elementaranalyse als Vanillylalkohol

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2OH \\ OH \\ OCH_3 \end{cases}$$

erkannt wurden. Die Substanz löst sich unschwer schon in kaltem, noch leichter in heissem Wasser oder Alkohol und krystallisirt bei

1) Diese Berichte VIII, 509.
2) Diese Berichte VIII, 1125.

langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in weissen, prismatischen Krystallen wieder aus. Die reine Substanz schmilzt bei 103 bis 105°, erweicbt jedoch schon bei etwas niederer Temperatur. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rothvioletter Farbe auf. Bei Einwirkung oxydirender Agentien wird sie in Vanillin zurückverwandelt.

Ferulasäure[1]) $C_{10}H_{10}O_4$. Digerirt man das Natriumsalz des Vanillins

$$C_6H_3\begin{cases}COH\\ONa\\OCH_3\end{cases}$$

mit überschüssigem Essigsäureanbydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natrinmacetat 4–5 Stunden lang im Oelbade am aufsteigenden Kübler bei 150—160°, so erbält man, wie Hr. N. Nagai und ich gefunden baben, eine beim Erkalten fast vollständig erstarrende Masse. Entfernt man daraus das Natriumacetat nnd das überscbüssige Essigsäureanhydrid durch Digeriren mit Wasser, so hleibt eine zähflüssige, nach längerer Zeit immer mehr erstarrende Substanz zurück. Dieselbe löst man in Aether und entfernt aus der ätherischen Lösung das bei der Reaction gleichzeitig gebildete Acetovanillin durch Schütteln mit Natriumhydrosulfitlösung. Aus letzterer kann, nach dem Zersetzen mit Scbwefelsäure, durch Ausscbütteln mit Aether reines, bei 77° scbmelzendes, wie Vanillin in Nadeln krystallisirendes Acetovanillin gewonnen werden. Die vom Acetovanillin auf obigem Wege befreite ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen unreines Vanillincumarin $C_{10}H_8O_3$. Dasselbe wird durcb Waschen mit Alkohol, in welcbem sich die harzigen Verunreinigungen leichter als das Vanillincnmarin lösen, nnd durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig in reinem Zustande gewonnen. Kocht man diese Verbindung mit alkobolischer Kalilauge, so hinterhleibt nach dem Verdunsten des Alkohols eine Salzmasse, deren wässerige Lösung, mit Scbwefelsäure angesäuert, an Aetber Ferulasäure abgiebt. Dieselhe löst sicb leicht in Alkohol nnd Aether, scbwer in kaltem, leicbt in heissem Wasser und kann durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel in reinem Zustande gewonnen werden. Dieselbe wurde bei einem genauen Vergleicb mit aus Asafoetida dargestellter Ferulasäure, sowie durch die Elementaranalyse unzweifelbaft als solcbe erkannt. Die Ferulasäure beider Darstellungsweisen schmilzt bei 168—169° und nicht bei 153—154°, wie dies in den meisten Lehrbüchern angegeben ist. Sie kann ibrer Bildung nacb nur als methoxylirte, hydroxylirte Zimmtsäure aufgefasst werden nnd ist ibre Zusammensetzung durcb die Formel:

[1]) Diese Berichte IX, 54.

$$C_6H_3\begin{cases}CH=CH-COOH\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

auszudrücken. Sie ist ein Derivat des Phenylpropylens. Die am Benzolkern haftenden Gruppen: Hydroxyl und Methoxyl, nehmen im Molecül derselben genau die nämliche Stellung zu der Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin ein; die Ferulasäure ist daher unzweifelhaft ein Glied der Coniferylreihe.

Bereits bekannte, neuerdings als Glieder der Vanillin- und Coniferylreihe charakterisirte Verbindungen.

Wie ersichtlich, ist es gelungen, die dem Vanillin entsprechende Säure, den dazugehörigen Alkohol, sowie die Säure der Coniferylreihe, die Ferulasäure, darzustellen. Letztere ist bereits seit langer Zeit bekannt und hätte daher mit voller Berechtigung auch unter den im Folgenden beschriebenen Verbindungen aufgezählt werden können.

Kreosol. $C_8H_{10}O_2$. Indessen hatte man nicht vermocht, durch vollständige Reduction der Seitenkette des Vanillins die Substanz zu gewinnen, in welcher der Aldehydrest des Vanillins in die Methylgruppe übergegangen ist.

Dieselbe kann nur nach der Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

zusammengesetzt sein. Eine Verbindung von dieser Formel, welche seit langer Zeit als Abkömmling des Toluols bekannt und von Mendelsohn[1]) und mir als Glied der Protocatechusäurereihe charakterisirt worden ist, existirt aber: eine solche Verbindung ist das im Buchenholztheer vorkommende Kreosol.

Es kam nur noch darauf an, festzustellen, ob sich das Methoxyl und Hydroxyl des Kreosols in der nämlichen relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin befinden oder nicht.

Diese Frage war durch Umwandlung des direct am Benzolkern haftenden Methylrestes in eine Carboxylgruppe zu beantworten; es musste dabei entweder Vanillinsäure oder die bei 250° schmelzende isomere Monomethylprotocatechusäure entstehen.

Die directe Oxydation führte, wie man bei der Phenolnatur des Kreosols erwarten durfte, zu keinem Resultate. Hr. Mendelsohn und ich haben daher alsbald versucht, die Verbindung während der Oxydation vor dem vollständigen Zerfallen in gleicher Weise zu schützen, wie ich dies in einer früheren Abhandlung[2]) für

[1]) Diese Berichte VIII, 1136.
[2]) Diese Berichte IX, 52.

Eugenol beschrieben habe, indem wir nämlich den Wasserstoff der Benzolhydroxylgruppe gegen Acetyl vertauschten.

Reines bei 220° siedendes Kreosol wurde zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetkreosol, eine um 245° siedende Verbindung, übergeführt.

Das in verdünnter Essigsäure fein zertheilte Acetkreosol wurde bei 50—60° mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 10) versetzt und das Ganze von Zeit zu Zeit tüchtig durchgeschüttelt. Zu der vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit fügte man Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und dampfte danach auf ein geringes Volum ein.

Die concentrirte Lösung gab nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure beim Schütteln mit Aether an letzteren eine Säure ab, welche durch den Schmelzpunkt, die Elementaranalyse und durch Ueberführung in Protocatechusäure als Vanillinsäure erkannt wurde. Die Bildung derselben bedarf kaum einer Erklärung; die aus Acetkreosol zuerst entstandene Acetvanillinsäure wird durch die hinzugefügte Natronlauge beim Eindampfen zersetzt und in Vanillinsäure übergeführt.

Im Kreosol befinden sich also die Gruppen: Hydroxyl und Methoxyl in derselben Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin, das Kreosol ist daher in der That die gesuchte Verbindung.

Eugenol. $C_{10}H_{12}O_2$. Besser als bei dem Vanillin ist die vollständige Reduction der Seitenkette bei dem Coniferylalkohol gelungen. Ich habe bereits früher mitgetheilt[1]), dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Coniferylalkohol sehr kleine Mengen eines Oels erhalten werden. Dieses Oel kann seiner Bildung nach kaum etwas anderes als ein in der Seitenkette reducirter Coniferylalkohol sein, d. i. also die Verbindung, welche zu dem Coniferylalkohol in dem gleichen Verhältniss steht, wie z. B. der Kohlenwasserstoff Aethan zum Aethylalkohol. Dieselbe muss nach der Formel:

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_5 \\ OH \\ OCH_3 \end{cases}$$

zusammengesetzt sein. Die bislang erhaltenen Mengen der ölartigen Verbindung sind jedoch leider so gering, dass es mir noch nicht gelungen ist, die Zusammensetzung derselben durch die Analyse zu controliren.

Allein das erhaltene Oel zeigt eine charakteristische Eigenschaft und deutet dadurch scharf die Richtung an, welche man bei dem Aufsuchen des soeben erwähnten Gliedes der Coniferylreihe einzuschlagen hat. Das Oel besitzt nämlich einen ausgesprochenen Eugenolgeruch.

Die Constitution des Eugenols ist durch die bereits citirte Untersuchung von Erlenmeyer und Wassermann weiter aufgeklärt

[1]) Diese Berichte VIII, 1135.

worden. Diese Forscher haben gezeigt, dass das Eugenol sowohl ein Abkömmling des Phenylpropylens, als auch der Protocatechusäure ist, und dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OH\\OCH_3\end{cases}$$

ausgedrückt werden muss.

Diese Formel ist aber genau die der gesuchten Substanz; die oben erwähnten Beziehungen des Eugenols sind genau die, welche die fragliche Verbindung besitzen muss, und wie beim Kreosol war auch beim Eugenol nur noch die Frage experimentell zu beantworten, ob sich die Methoxyl- und Hydroxylgruppe darin in der nämlichen relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin befinden oder nicht. Wie aus der von mir veröffentlichten Notiz erhellt, ist es Herrn Nagai und mir gelungen, das Eugenol in Vanillinsäure und Vanillinsäure überzuführen und somit als die Verbindung festzustellen, welche dem Coniferylalkohol gegenüber, so weit seine Alkoholnatur in Betracht kommt, die Rolle des Kohlenwasserstoffs spielt. Die Vermuthung, dass das aus dem Coniferylalkohol in geringer Menge dargestellte, noch nicht analysirte Oel Eugenol sei, wird dadurch fast bis zur Gewissheit gesteigert.

Bei der Umwandlung des Eugenols in Vanillinsäure und Vanillin haben Hr. Nagai und ich genau denselben Weg eingeschlagen, welcher von Hrn. Mendelsohn und mir bei der Ueberführung von Kreosol in Vanillinsäure verfolgt wurde. Wir haben zunächst das in der zuletzt citirten Abhandlung kurz beschriebene Aceteugenol dargestellt und dieses in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Verdampft man die saure Lösung direct, so resultirt bei dem Ausziehen der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten concentrirten Lösung mit Aether zunächst ein Gemisch von Acetvanillin und Acetvanillinsäure; übersättigt man dagegen die Lösung vor dem Eindampfen schwach mit Natronlauge, so erhält man später Vanillin und Vanillinsäure. Die genannten Körper sind als solche durch die Schmelzpunktsbestimmung, durch die Ueberführung der acetylirten in die entacetylirten Verbindungen und die Vanillinsäure auch durch die Elementaranalyse scharf charakterisirt worden.

Wenn man die Oxydation in stark saurer Lösung vornimmt und einen Ueberschuss von Kaliumpermanganat anwendet, so entsteht aus dem Eugenol eine in Wasser verhältnissmässig leicht lösliche, prachtvoll krystallisirte Verbindung, welche mit Schwefelsäure eine rothviolette Reaction giebt und sich dadurch wie auch durch grössere Löslicheit in Wasser von der Acetvanillinsäure unterscheidet. Mit der genauen Feststellung der Natur dieses Körpers, wie auch der Bedingungen, unter denen er sich bildet, sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Im Vorhergehenden sind die bis jetzt aufgefundenen, hauptsächlichen Verbindungen der Coniferyl- und Vanillinreihe beschrieben worden; um die Beziehungen zwischen den beiden Reihen und den einzelnen Gliedern derselben klar hervortreten zu lassen, sind diese Verbindungen im Folgenden innerhalb der oben genannten Reihen nochmals zusammengestellt.

Coniferylreihe:

Eugenol.	Coniferylalkohol.	Aldehyd (unbekannt).	Ferulasäure.
C_3H_5	$C_3H_4(OH)$	C_2H_2COH	C_2H_2COOH
C_6H_3OH	C_6H_3OH	C_6H_3OH	C_6H_3OH
OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3

Vanillinreihe:

Kreosol.	Vanillylalkohol.	Vanillylaldehyd. (Vanillin)	Vanillinsäure.
CH_3	$CH_2(OH)$	COH	$COOH$
C_6H_3OH	C_6H_3OH	C_6H_3OH	C_6H_3OH
OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3

Coniferylalkohol und Ferulasäure sind danach nichts als verschiedene Oxydationsstufen des Eugenols; Vanillylalkohl, Vanillylaldehyd und Vanillinsäure nichts als verschiedene Oxydationsstufen des Kreosols, und was endlich das Verhältniss der Coniferylreihe zu der Vanillinreihe anbetrifft, so spiegeln sich in demselben die sehr klaren Beziehungen der Zimmtsäurereihe zu der Benzoesäurereihe wieder.

Wie die Glieder der Zimmtsäurereihe bei der Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergehen, so werden die sämmtlichen Glieder der Coniferylreihe (auch Ferulasäure, von der dies noch nicht besonders bemerkt ist) unter gleichen Bedingungen in Vanillin und Vanillinsäure umgewandelt; nur etwas schwieriger, weil die in denselben vorhandene Benzolhydroxylgruppe störend bei der Oxydation der Seitenkette einwirkt. Es empfiehlt sich daher bei allen diesen Verbindungen die Benzolhydroxylgruppe vor der Oxydation gegen eine Acetoxylgruppe auszutauschen.

Aus der obigen Zusammenstellung und den im Vorhergehenden gegebenen Erläuterungen erhellt aber auch, nach welcher Richtung eine weitere Untersuchung der der Coniferylreihe angehörigen Körper wünschenswerth erscheint. Versuche, welche auf die Darstellung der Ferulasäure und des noch unbekannten Aldehyds der Coniferylreihe aus Eugenol und Coniferylalkohol abzielen, Versuche, durch welche die Umwandlung der Glieder der Coniferylreihe in wasserstoffreichere, sich nicht mehr von Phenylpropylen, sondern vom Phenylpropyl

ableitende Verbindungen angestrebt wird, und welche bei dem Eugenol von den HH. Erlenmeyer und Wassermann bereits ausgeführt sind, beanspruchen weiteres Interesse, und hoffe ich über die Resultate derselben bald berichten zu können.

Der Coniferylalkohol, dessen Seitenkette nach der Formel:

$$--- CH = CH --- CH_2 OH$$

zusammengesetzt angenommen werden muss, da ein Anhaften des Alkoholhydroxyls in der durch die Formel $--- CH = C(OH) --- CH_3$ ausgedrückten Weise im hohen Grade unwahrscheinlich erscheint, welcher danach voraussichtlich ein primärer Alkohol ist, wird als solcher nichtsdestoweniger erst durch die Umwandlung in Ferulasäure vollständig festgestellt werden.

Der Coniferylalkohol, ja selbst das Coniferin nimmt, wenn man den einen oder das andere längere Zeit feucht in feinvertheiltem Zustande der Einwirkung der Luft aussetzt, einen angenehmen, vom Vanillin durchaus verschiedenen Geruch an, welcher vielleicht von dem unter diesen Umständen gebildeten Aldehyd der Coniferylreihe herrührt.

Die Protocatechusäure, von der sämmtliche hier in Betracht kommende Substanzen Derivate sind, kann je nach den verschiedenen synthetischen Darstellungsweisen als hydroxylirte Metoxybenzoësäure oder als hydroxylirte Paroxybenzoësäure aufgefasst werden.

Um die chemische Natur der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen völlig klar zu stellen, ist es daher nothwendig, eine experimentelle Beantwortung für die Frage zu suchen, ob dieselben paramethoxylirte, metahydroxylirte, oder umgekehrt parahydroxylirte, metamethoxylirte Benzoesäureabkömmlinge sind.

Gelingt es, von einer der obigen Verbindungen nachzuweisen, dass dieselbe, z. B. die Methoxylgruppe, in der Para- oder Metastellung zur Seitenkette enthält, so ist dadurch der gleiche Nachweis auch bei allen übrigen, die Methoxyl- und Hydroxylgruppen stets in derselben relativen Stellung zur Seitenkette enthaltenden Gliedern der obigen beiden Reihen geführt.

Nachdem Marasse[1]) nachgewiesen hatte, dass Guajacol bei dei dem Ueberleiten über erhitzten Zinkstaub in Anisol übergeht und nachdem Mendelsohn und ich das Kreosol als das in der Kohlenstoffseitenkette vollständig reducirte Glied der Vanillinreihe erkannt hatten, erschien die Lösung auch dieser Aufgabe nicht mehr allzuschwierig. Hr. Mendelsohn und ich sind damit beschäftigt, grössere Mengen reinen Kreosols darzustellen, und hoffen wir in gleicher Weise, wie Marasse aus Guajacol Anisol erhalten hat, aus Kreosol den Methyläther entweder des Para- oder Metakresols darstellen zu können.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 66.

In der oben erwähnten kurzen Notiz bespricht Hr. Elenmeyer auch die Darstellung von Vanillin aus Eugenol und kommt damit auf eine von mir[1]) bereits vor einigen Wochen veröffentlichte Bildung des Vanillins zurück. Hr. Erlenmeyer bedient sich allerdings eines von dem von mir beschriebenen etwas abweichenden Darstellungsverfahrens; derselbe oxydirt das Kaliumsalz des Eugenols, während ich die Acetylverbindung desselben anwende. Auf dem ersten Blick ersieht man, dass der von Hrn. Erlenmeyer eingeschlagene Weg der directere ist. Ebenso begreiflich ist es aber auch, dass meine Freunde und ich die einfache Methode zuerst versucht und nur deshalb das zweite complicirtere Verfahren gewählt haben, weil dabei Klippen, an denen das erstere scheiterte, glücklich umschifft werden. Vor länger als einem Jahre haben Hr. Reimer und ich eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um aus dem Kaliumsalz des Eugenols in ganz gleicher Weise, wie Hr. Erlenmeyer dies angiebt, Vanillin zu gewinnen. Auch wir haben dabei deutlich nach Vanille riechende Oxydationsproducte des Eugenols erhalten; aber es ist uns nicht gelungen, aus denselben reines, durch die Analyse fassbares Vanillin zu isoliren. Wir haben die Veröffentlichung der soeben erwähnten Versuche unterlassen, weil das Auftreten eines Geruches uns an und für sich nicht als ein genügender Anhaltspunkt erschien, um daraus mit Bestimmtheit die Bildung irgend einer Verbindung zu folgern. Heute, wo durch weitere Versuche die Möglichkeit der Umwandlung von Eugenol in Vanillin nachgewiesen ist, zweifeln auch wir nicht mehr daran, dass der von uns früher beobachtete Vanillegeruch von entstandenem Vanillin herrührte. Da aber das von Hrn. Nagai und mir aufgefundene Verfahren die Darstellung von reinem Vanillin leicht gestattet, während die zweite Methode, welche Hr. Erlenmeyer anwendet, uns nur sehr kleine Mengen der stets noch unreinen Verbindung geliefert hat, so glauben wir dem ersteren den Vorzug geben zu müssen.

Was nun den von Hrn. Erlenmeyer schliesslich geäusserten Wunsch anbetrifft, ihm den experimentellen Nachweis der zwischen Eugenol und Vanillin bestehenden Beziehungen zu überlassen, so bedaure ich, denselben nicht erfüllen zu können, da dieser Nachweis, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich sein wird, von meinen Freunden und mir bereits geführt ist. Dabei erlaube ich mir zu bemerken, dass die im Januar 1875 von Hrn. Erlenmeyer veröffentlichte Untersuchung des Eugenols uns bei Ausführung unserer Arbeiten die dankenswerthesten Anhaltspunkte gewährt hat. Dass uns aber nicht der Vorwurf treffen kann, durch etwaige Bemerkungen des Hrn. Erlenmeyer über zwischen Eugenol und Vanillin bestehende Beziehungen zu unserer

[1]) Diese Berichte IX, 52.

Arbeit veranlasst zu sein, erhellt aus der Thatsache, dass Hr. Erlenmeyer zum ersten Male[1]) in dem im December 1875 erschienenen Hefte von Liebig's Annalen diese Beziehungen erwähnt, während die von mir[2]) herrührende, den Zusammenhang von Eugenol mit Coniferylalkohol und daher auch mit Vanillin scharf betonende Abhandlung bereits im Juli desselben Jahres veröffentlicht worden ist.

---

121. K. Reimer: Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mischt man Phenol und Chloroform mit einem Ueberschuss von Alkalilauge (man wendet auf je 1 Mol. Phenol und Chloroform am besten 4 Mol. Natriumhydrat an), so tritt beim Schütteln nach einiger Zeit, rascher bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss. Man steigert schliesslich die Temperatur, um die Reaction zu Ende zu führen und destillirt danach das unzersetzte Chloroform ab. Setzt man nun eine starke Säure hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches deutlich den Geruch der salicyligen Säure zeigt und welches mit Wasserdämpfen leicht übergeht. Das auf letztere Weise gereinigte Product giebt mit saurem schwefligsaurem Natrium eine schwerlösliche, krystallisirbare Verbindung und kann so vom anhaftenden unveränderten Phenole befreit werden. Aus der Natriumhydrosulfitverbindung scheidet verdünnte Schwefelsäure ein Oel ab, welches nach dem Trocknen genau bei dem Siedepunkt des Salicylaldehyds destillirt. Dasselbe wurde durch die Elementaranalyse, so wie durch das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid (violette Färbung) und Natriumhydrat (gelbe Färbung) unzweifelhaft als salicylige Säure erkannt.

Die im Vorstehenden beschriebene Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_5ONa + 3NaHO + CHCl_3 = C_7H_5O_2Na + 3NaCl + 2H_2O.$$

Versuche mit anderen Phenolen haben ergeben, dass die obige Reaction eine allgemeinere ist; aus Cresol erhält man z. B. unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls einen Aldehyd, mit dessen Reindarstellung ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Dadurch ist aber auch die Frage aufgeworfen, ob vierfach und zweifach halogensubstituirte Methane (CCl_4 und CH_2Cl_2 resp. CH_2Br_2 oder CH_2J_2) in analoger Weise wie Chloroform wirken. Der bei der grossen Anzahl

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 387.
[2]) Diese Berichte VIII, 1135.

bekannter Phenole sich zur Bearbeitung darbietende Stoff ist ein sehr bedeutender; ich habe mich, um meine Untersuchung rascher zu förderen, für die Fortsetzung derselben daher mit Hrn. Tiemann vereinigt und hoffen wir der Gesellschaft in Bälde ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

Schon heute kann ich als erstes von uns gemeinschaftlich erhaltenes Resultat anführen, dass wir aus Guajacol mittelst der obigen Reaction Vanillin dargestellt haben.

---

122. O. Wallach und Th. Huth: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 17. März 1876.)

Bei unserer früher[1]) schon begonnenen Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren, deren schnelles Fortschreiten durch ungewöhnlich grosse experimentelle Schwierigkeiten aufgehalten worden ist, kam es im wesentlichen auf die Beantwortung folgender theoretischer Fragen an:

1) Wirkt PCl_5 unter Umständen schon bei niederer Temperatur (z. B. 100°) ganz wie $PCl_3 + Cl_2$?

2) Entstehen bei Einwirkung von PCl_5 auf Sulfamide stets phosphorhaltige Zwischenprodukte?

3) Ist es möglich durch Einwirkung von PCl_5 Sauerstoff im ($SO_2\,NH_2$) Rest durch Chlor zu vertreten, ohne dass das Amid ganz zerfällt?

Von diesen Fragen hat die letztere wohl das grösste Interesse, denn im Fall ihrer Bejahung hat die Annahme der Mehrwerthigkeit des Schwefels in den Schwefelsäuren, welche bekanntlich jetzt von vielen Chemikern gemacht wird, eine starke Stütze gewonnen, im Fall ihrer Verneinung muss man zugeben, dass jene Ansicht, bislang wenigstens, der experimentellen Grundlage vollständig entbehrt.

In unserer ersten Mittheilung haben wir nun bereits angegeben, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfamid $C_6H_5SO_2NH_2$ ganz so verläuft, wie sie Wichelhaus beschreibt, dass bei der Reaction keine unorganischen Phosphorverbindungen auftreten, dass bei der directen Analyse des trocknen Reactionsprodukts aber Zahlen erhalten wurden, welche auf die Existenz eines Körpers von höherem Chlorgehalt hindeuten, als der von Wichelhaus gewonnenen Verbindung $C_6H_5SO_2NHPCl_2$ entspricht. Der

[1]) Diese Ber. VIII, 317.

durch directe Fällung mit Silbernitrat gefundene Chlorgehalt kommt nah der Formel $C_6H_5SO_2NPCl_3$ (gefunden wurden 34.5 bis 35.5 pCt. statt 36.4 pCt.; die Verbindung $C_6H_5SO_2NHPCl_2$ verlangt 27.52 pCt.). Da nun, wie sorgsame und wiederholte Versuche zeigten, bei Anwendung trockener Materialien schmierige Nebenprodukte nicht entstehen, freies Chlor nur in ganz unerheblicher Quantität auftritt, und dem analysirten Produkt keine merkliche Mengen unorganischer Phosphorverbindungen anhafteten, so darf man für das bei der Reaction zunächst entstehende Phosphamid die chlorreichere Formel wohl als sicher gestellt betrachten.

Wir haben dann weiter Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfanilid $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$ einwirken lassen. Bei 100° etwa beginnt die Reaction, Salzsäure entweicht und gleichzeitig destillirt Phosphortrichlorid ab. Im Rückstand bleibt eine Substanz, auf deren Reinigung wir sehr viel Zeit und Mühe zu verwenden uns genöthigt sahen, bis wir fanden, dass dieselbe in prachtvollen, bei 120—121° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, wenn man sie durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser oder besser durch Lösen in Benzol, Ausfällen mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol reinigt.

Die Analyse zeigte, dass diese Substanz keinen Phosphor, wohl aber Chlor und zwar in fester Bindung enthielt. Als empirische Zusammensetzung ergab sich die Formel $C_{10}H_{12}SO_2NCl$.

Augenscheinlich lag hier also ein bei etwa 100° durch PCl_5 erzeugtes Chlorsubstitutionsprodukt vor und es war damit, gegen unsere Voraussicht, der Beweis für die Richtigkeit der früher von Wichelhaus vertretenen Ansicht geliefert, dass Phosphorpentachlorid allerdings schon weit unter seiner eigentlichen Dissociationstemperatur ganz wie PCl_3 und Cl_2 wirken kann und zwar in dem nämlichen Sinn, wie es für höhere Temperaturen schon seit lange bekannt und neuerdings wieder z. B. von Ladenburg[1]), von Henry[2]) und von Nölting[3]) nachgewiesen ist[4]).

Für den gegebenen Fall war nun die Frage zu entscheiden, in welcher Weise das Chlor in dem neu erhaltenen Substitutionsprodukt $C_{12}H_{10}SO_2NCl$ gebunden ist. Zu dem Zwecke wurde die Verbindung durch Salzsäure zersetzt. Aus der entstandenen Lösung konnte durch Alkali eine reichliche Menge festes Monochloranilin vom Schmelzp. 70° abgeschieden werden, so dass bei den beschriebenen Reactionen folgende Vorgänge stattgefunden haben müssen.

[1]) Diese Ber. II, 371, 666.
[2]) Ebend. II, 710.
[3]) Ebend. VIII, 1092.
[4]) An den auf Citat 1 und 2 bezüglichen Stellen fehlt leider die Temperaturangabe, bei welcher die Reaction vorgenommen wurde.

1) $C_6H_5SO_2NHC_6H_5 + PCl_5 = PCl_3 + HCl + C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl$
Benzolsulfomonochloranilid.

2) $C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl + H_2O + HCl = C_6H_5SO_3H + NH_2C_6H_4Cl + HCl.$

Um ganz sicher darüber zu werden, dass der Körper

$$C_{12}H_{10}SO_2NCl$$

wirklich das vermuthete gechlorte Benzolsulfanilid sei, hielten wir es für nöthig zum Vergleich diese Verbindung synthetisch darzustellen.

Wir bereiteten uns nach dem neuerdings von Witt[1]) angegebenen Verfahren festes Monochloranilin in reichlicher Quantität und liessen auf dieses Benzolsulfochlorid einwirken. Es entstand ein aus Aether in ausgezeichnet schön ausgebildeten Pyramiden krystallisirender, bei 121—122° schmelzender Körper, dessen sämmtliche Eigenschaften auf die Identität mit der oben beschriebenen Verbindung aus Benzolsulfanilid und Phosphorchlorid hinweisen. Dass das Clor nicht im Benzolsulfosäurerest, sondern im Anilinrest steht, wurde ferner noch zum Ueberfluss durch die Synthese des Chlorbenzolsulfanilids

$$C_6H_4ClSO_2.NHC_6H_5,$$

welches wir aus Parachlorbenzolsulfochlorid und Anilin darstellten, bestätigt. Die letztere Verbindung bildet durchsichtige, nadelförmige Krystalle von ganz anderem Habitus und schmilzt bei 104°.

Nach Feststellung dieser Thatsachen war es klar, dass eine vollständige Analogie in der Wechselwirkung des Benzolsulfamids und Benzolsulfanilids gegenüber dem PCl_5 nicht vorliegt. Allerdings lässt sich annehmen, dass in beiden Fällen PCl_5 wie $PCl_3 + Cl_2$ wirkt und zwar zunächst in folgender Weise:

1) $R.SO_2NHH + PCl_3, Cl_2 = R.SO_2NHCl + PCl_3,$

2) $R.SO_2NHC_6H_5 + PCl_3, Cl_2 = R.SO_2NHC_6H_4Cl + PCl_3.$

Im ersteren Fall wirkt dann aber weiter der entstandene PCl_3 unmittelbar auf die Gruppe NHCl und bildet[2])

$$C_6H_5SO_2NCl.PCl_2 + HCl$$

im letzteren scheint die Bildung eines Phosphorzwischenprodukts nicht mehr möglich zu sein.

Um das letztere negative Resultat sicherer zu stellen, wurde fertig gebildetes Benzolsulfochloranilid abermals mit 1 Mol. PCl_5 erhitzt. Die Reaction tritt in diesem Fall sehr träge und erst bei etwa 125° ein. Unter Bildung von wenig PCl_3 entsteht eine halbfeste Masse, aus welcher durch kein Mittel eine organische phosphorhaltige Substanz gewonnen werden konnte. Das mit Petrolenmäther abge-

[1]) Diese Ber. VIII, 1226.

[2]) Der hier als bestehend angenommene Körper $C_6H_5SO_2NClPCl_2$ konnte sich beim Umkrystallisiren zersetzen und in das Produkt verwandeln, welches Wichelhaus unter den Händen hatte.

waschene Produkt zeigte auch einen nur ganz unbedeutenden, augenscheinlich von anhaftenden Verunreinigungen herrührenden Chlorgehalt und hatte nach einmaligem Umkrystallisiren aus trocknen Lösungsmitteln den Schmelzpunkt und die Eigenschaften von unverändertem Benzolsulfochloranilid.

Es wurde nun versucht dieselbe Reaction auf Benzolsulfotoluid auszudehnen. Diese Verbindung $C_6H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$, auf gewöhnlichem Wege aus Benzolsulfochlorid und festem Toluidin dargestellt, krystallisirt sehr schön und schmilzt bei 120°. Eigenthümlicher Weise verlief aber auch hier die Einwirkung anders wie beim Benzolsulfoanilid; wir erhielten bei noch so vorsichtigen Operationen immer wieder das ursprüngliche Produkt zurück, ohne ein Chlorsubstitutionsprodukt oder eine analysirbare Phosphorverbindung isoliren zu können. Dem Eintreten des Chlor setzt in diesem Falle vielleicht die in der Parastellung befindliche Methylgruppe einen Widerstand entgegen.

Wir haben schliesslich in Rücksicht auf die hier zu entscheidenden Fragen Versuche wiederholt, welche vor Jahren von Limpricht und Uslar[1]) ausgeführt wurden und welche seiner Zeit eine erschöpfende Interpretation noch nicht finden konnten.

Die genannten Forscher haben auf Sulfobenzamid $C_6H_4\begin{matrix}SO_2NH_2\\CONH_2\end{matrix}$ Phosphorpentachlorid einwirken lassen und erhielten auf diese Weise ein Chlorid von der Formel $C_7H_6N_2SO_2HCl$. Es liegt auf der Hand und Klinger[2]) hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass das von Limpricht und Uslar erhaltene Chlorid in die Gruppe der Imidchloride gehört und dass dieser Verbindung die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{matrix}CClNH\\SO_2NH_2\end{matrix}$ zukommt. Damit stimmen auch die weiteren Angaben überein, nach welchen die Genannten aus dem Imidchlorid durch Salzsäureabspaltung die Verbindung $C_7H_6SO_2N_2$ erhielten, d. h. Cyanbenzolsulfamid, denn

$$C_6H_4\begin{matrix}CClNH\\SO_2NH_2\end{matrix} = HCl + C_6H_4\begin{matrix}CN\\SO_2NH_2\end{matrix}$$

ganz analog der Bildung des Cyankohlensäureäthers aus Oxamethanchlorid[3]).

Wir haben uns nun möglichst reine Metasulfobenzoësäure bereitet und aus dieser das Chlorid, dann das Amid $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\SO_2NH_2\end{matrix}$ krystallisirt dargestellt. Durch Erwärmen mit 1 Mol. PCl_5 gelang es auch das betreffende Imidchlorid zu gewinnen, welches sich jedoch, wie auch wir fanden, zur Reindarstellung schlecht eignet. Das Imid-

[1]) Ann. d. Chem. u. Ph. 106, p. 27.
[2]) Inaug.-Dissert., p. 3.
[3]) Diese Ber. VIII, 301.

chlorid endlich gab eine gute Ausbeute an wohl krystallisirtem, bei 151—152° schmelzendem Cyanbenzolsulfamid. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Substanz gerade musste uns besonders interessiren, da sie ein wahres Sulfosäureamid ist. Limpricht und Uslar haben die Reaction gleichfalls schon ausgeführt und geben darüber an: „Wir haben versucht, mittelst PCl_5 der Verbindung $C_7H_6N_2SO_2$ noch mehr Sauerstoff zu entziehen, ohne jedoch zu leicht verständlichen Resultaten gelangt zu sein. PCl_5 wirkt erst in der Wärme ein und erzeugt unter starkem Aufschäumen einen zuletzt ruhig fliessenden, beim Erkalten erstarrenden Syrup, mit Wasser zersetzt sich dieser unter Erwärmung und liefert Krystalle, welche wir bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht von gleicher Zusammensetzung erhielten. Bei der Destillation mit PCl_5 bleibt sehr viel Kohle zurück und im Destillat sind Phosphoroxychlorid, Chlorschwefel und gechlortes Cyanphenyl nachzuweisen.“

Auch diese Angaben können wir ganz bestätigen, nur sind im Licht der neueren Untersuchungen die vorliegenden Thatsachen verständlicher geworden.

Kekulé und Barbaglia[1]) haben in ihrer Abhandlung „über die Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfosäuren“ am Beispiel der Phenolsulfosäure nachgewiesen, dass jenes Reagens unter Bildung von Chloriden die Sulfogruppe eliminiren kann. Später ist eine entsprechende Reaction für die Aethylendisulfonsäure von Königs[2]) erwiesen; Vorgänge, als deren Ausdruck in Rücksicht auf die Sulfosäurechloride (welche zunächst jedenfalls immer entstehen) folgende allgemeine Formel dienen kann[3]):

$$R.SO_2Cl + PCl_5 = R.Cl + SO_2Cl_2 + PCl_3.$$

Etwas ähnliches hat augenscheinlich auch in vorliegendem Fall stattgefunden. Bei der Destillation mit PCl_5 ist das Cyanbenzolsulfamid unter Zerstörung des Amidrestes in das Chlorid $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{SO_2Cl}$ übergegangen, welches nun in erörterter Weise der Ueberführung in gechlortes Benzonitril $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{Cl}$ unterlegen ist. Der zunächst bei der Reaction entstehende Syrup ist aber, wie uns genaue Versuche gelehrt haben, ein Phosphorzwischenprodukt ähnlicher Natur wie jenes aus dem Benzolsulfamid. Die quantitative Analyse desselben blieb in Folge der schlechten Beschaffenheit der Substanz auch uns leider unmöglich.

Wenn die hier mitgetheilten Versuche nun auch noch kein abgeschlossenes Bild über die Wirkung des Phosphorpentachlorids gegen-

[1]) Diese Ber. V, 875.
[2]) Ebend. VII, 1163.
[3]) Ebend. V, 930.

über den Amiden der Sulfosäuren geben, so lassen sich aus denselben in Bezug auf die oben gestellten Fragen doch schon folgende Antworten ableiten: 1) PCl_5 kann unter bestimmten Bedingungen schon bei etwa 100° wie PCl_3 und Cl_2 wirken. 2) Die Entstehung phosphorhaltiger Zwischenprodukte bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorid auf Sulfosäureamide scheint abhängig zu sein von der Natur des an die Sulfogruppe gebundenen Amidrestes. 3) In keinem der bisher zur Untersuchung gezogenen Fälle gelingt es einen Theil des Sauerstoffs aus der SO_2NH_2-Gruppe durch Chlor zu vertreten.

---

123. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Amidine einbasicher organischer Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 18. März.)

Wie ich vor einiger Zeit[1]) nachgewiesen habe, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Phenylacetthiamid [Thioalphatoluylamid] unter Luftzutritt das unterschwefligsaure Salz einer neuen Base, des Phenylacediamins

$$C_6H_5 - CH_2 - C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases},$$

welches unter Anwendung der von Wallach[2]) vor einiger Zeit vorgeschlagenen Nomenklatur auch zweckmässig Phenylacetamimid genannt werden kann. Diese Base entsteht durch eine Reaction, welche der Bildung von Guanidin aus Sulfoharnstoff analog ist; es konnte nachgewiesen werden, dass ohne Luftzutritt zunächst das schwefelwasserstoffsaure Salz der Base sich bildet, welches dann an der Luft sich analog dem Ammoniumsulfid zu einem Hyposulfid oxydirt.

Das Phenylacetamimid ist bereits in meiner vorigen Mittheilung kurz beschrieben worden; es möge dem dort Gesagten hinzugefügt werden, dass es eine starke Base ist, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und annähernd bei 83—89° schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus Aether konnte die Base nicht rein erhalten werden, wendet man Alkohol oder Wasser an, so tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Phenylacetamid ein:

[1]) Diese Berichte VIII, 1319.
[2]) Diese Berichte VIII, 314.

$$C_6H_5 - CH_2 - C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{matrix} + HO_2$$
$$= C_6H_5 - CH_2 - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Von den Salzen sind noch analysirt worden und haben gut stimmende Zahlen ergeben, das saure Sulfat, welches in grossen, klaren, in Alkohol und Wasser ungemein löslichen Tafeln krystallisirt, und das neutrale Oxalat, welches weisse Prismen oder Nadeln bildet und in Alkohol schwer, in Wasser, besonders warmem, leichter löslich ist. Das saure Oxalat ist in Alkohol bedeutend leichter als das neutrale löslich und krystallisirt in Gruppen weisser, verfilzter Nadeln. Auch das Nitrat ist krystallisirbar.

Eben diese Base konnte durch Einwirkung entschwefelnder Mittel auf ein Gemisch von Ammoniak und Thiamid erhalten werden, weniger leicht durch Quecksilberoxyd — hier war das Hauptprodukt einfach Benzylcyanid —, leicht hingegen durch Bleiacetat und Quecksilberchlorid. Die Reaction verläuft bei letzterem nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 - CH_2 - CSNH_2 + 2NH_3 + HgCl_2 = HgS$$
$$+ C_6H_5 - CH_2 - C\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}.HCl + NH_3.HCl;$$

es ist wahrscheinlich, dass sich hier zunächst Mercurammoniumchlorid bildet, welches dann nach Art der von Foster[1]) gegebenen Reactionen in Wirkung tritt. Die directe Synthese der Base durch Erhitzen des Benzylcyanids mit Salmiak für sich oder in alkoholischer Lösung nach Art der Erlenmeyer'schen Guanidinsynthese[2]) ist bis jetzt nicht gelungen; wendet man trockenes essigsaures Ammoniak an, so scheint sich eine geringe Menge des Acetats der Base zu bilden, welches durch sein Zersetzungsprodukt (Phenylessigäther) nachgewiesen werden konnte; die Hauptreaction besteht hier jedoch darin, dass das essigsaure Ammoniak Wasser an das Cyanid abgiebt und dadurch beide zu Amiden werden:

$$C_6H_5 - CH_2 - CN + C_2H_4O_2.NH_3$$
$$= C_6H_5 - CH_2 - CO - NH_2 + C_2H_3O.NH_2.$$

Wird Phenylacetthiamid mit salzsaurem Anilin am Rückflusskühler erhitzt, so entwickelt sich in grosser Menge Schwefelwasserstoff und nach dem Erkalten hinterbleibt eine feste, harzförmige Masse, welche an Wasser das salzsaure Salz einer neuen Base, des Phenylacetmonophenylamimids

[1]) Annal. d. Chem. 175, 25.
[2]) Annal. d. Chem. 146, 258; diese Ber. III, 896.

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C\begin{matrix} \nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$$

abgiebt.

Diese Base kann durch Umkrystallisiren schwer ganz rein erhalten werden, da stets eine geringe Zersetzung eintritt, jedoch ergeben die Analysen gut stimmende Resultate. Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_7H_7 \cdots CS \,.\, NH_2 + C_6H_5 \cdots NH_2, HCl$$
$$= C_7H_7 \cdots C\begin{matrix} NC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} HCl + H_2S.$$

Der Versuch einer directen Synthese aus Benzylcyanid und salzsaurem Anilin nach der theoretischen Gleichung:

$$C_7H_7 \cdots CN + C_6H_5 \,.\, NH_2, HCl = C_7H_7 \cdots C\begin{matrix} NC_6H_5 \\ NH_2, \end{matrix} HCl$$

gab ein nicht minder günstiges Resultat; die Reaction kann fast als eine quantitative bezeichnet werden. Auch durch Entschweflung der gemischten alkoholischen Lösungen von Anilin nnd Phenylacetthiamid mittelst Jod gelang es, diese Base zu erhalten, Jod wirkt hier mithin in eben derselben Weise, wie Hofmann[1]) für ein Gemisch von Sulfocarbanilid und Anilin nachgewiesen hat:

$$C_7H_7 \cdots CS \,.\, NH_2 + NH_2 \,.\, C_6H_5 + J_2$$
$$= C_7H_7 \cdots C\begin{matrix} NC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}, HJ + S + HJ.$$

Das Phenylacetmonophenylamimid bildet kleine, weisse Nädelchen oder Blättchen, welche bei ungefähr 128—129° schmelzen; ein scharfer Schmelzpunkt konnte bisher nicht erhalten werden. Dasselbe sublimirt in langen Nadeln nud ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether dagegen ansserordentlich löslich. Es ist eine ziemlich starke einsäurige Base, welche auch in verdünnter Lösung rothes Lakmuspapier blau färbt. Die Salze konnten meist nicht krystallisirt erhalten werden, das salzsaure Salz ist ein in Wasser wenig lösliches Oel, welches nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator zu einem Harz erstarrt; das Acetat ist ein in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslicher Syrup, welcher auch nach einem Monate nicht erstarrt war; ähnliche Eigenschaften scheint das Nitrat zu besitzen; auch das Platindoppelsalz wurde bisher nur als erstarrendes Oel erhalten. Das Oxalat ist jedoch krystallisirbar.

Eine entsprechende Base, das Phenylacetmonotolylamimid,

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C\begin{matrix} \nearrow NC_7H_7 \\ \searrow NH_2 \end{matrix},$$

[1]) Diese Berichte II, 455.

kann leicht durch dieselben Reactionen werden, wenn man statt des salzsauren Anilins das salzsaure Toluidin auf Benzylcyanid oder Phenylacetthiamid einwirken lässt. Beim Umkrystallisiren der aus den wässrigen Auszügen des Rohproduktes erhaltenen freien Base aus Alkohol schieden sich dicke, gut ausgebildete Prismen von ½ Ctm. Länge ab, welche vielleicht dem triklinen Systeme angehören. Dieselben sind ebenfalls in Wasser wenig, in Alkohol und Aether dagegen ungemein leicht löslich; sie schmelzen bei 118—119° und sublimiren bei höherer Temperatur. Die Verbrennungen stimmen gut zur Formel $C_{15}H_{16}N_2$.

Auch die Salze zeichnen sich durch grössere Krystallisationsfähigkeit vor denen der Phenylbase aus. Das salzsaure Salz bildet kleine, anscheinend cubische Kryställchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind; Platinchlorid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen ein gelbes, flockiges Platinsalz, das schnell krystallinisch wird und in schönen, concentrisch gruppirten, gelben Prismen erhalten werden kann. Es ist in Alkohol leichter als in Wasser, in letzterem wenig löslich. Das Nitrat scheidet sich aus der heissen Lösung zunächst als Oel ab und krystallisirt dann in schönen, bis zu 3 Centimeter langen, feinen Nadeln; auch das essigsaure Salz ist krystallisirbar.

Von den Amidinen der Benzenylreihe ist es bisher nicht gelungen, das dem Phenylacetamimid homologe Phenylformamimid (oder Benzenylamimid)

$$C_6H_5 - C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$$

zu erhalten. Weder beim Stehen des Thiobenzamids [Benzthiamids] mit Ammoniak in alkoholischer Lösung an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre, noch bei Entschweflung des Gemisches mittelst HgO oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ scheint eine Einwirkung in der gewünschten Richtung stattzufinden. Die bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Die Reaction von Anilinchlorhydrat auf Benzthiamid oder Benzonitril verlief nicht so einfach wie bei den nächst höheren Homologen; während mit Phenylacetthiamid oder Benzylcyanid wesentlich nur eine Base erhalten wurde, befanden sich jetzt in dem Rohprodukt zwei verschiedene salzsaure Salze, von denen das eine in kaltem Wasser leicht, das andere fast unlöslich war. Aus den kalt-wässrigen Auszügen fällte Ammoniak eine weisse Base, welche nach den Analysen Benzenylmonophenylamimid

$$C_6H_5 - C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

war und durch einmaliges Umkrystallisiren fast rein erhalten werden konnte. Ist das salzsaure Salz nicht völlig rein, so gelingt es nicht,

ein gutes Platinsalz zu erhalten; das aus reiner Lösung krystallinisch niederfallende Salz hat den Analysen zufolge die Zusammensetzung

$$(C_{13} H_{12} N_2, HCl)_2, PtCl_4;$$

auch diese Base ist mithin einsäurig. Sie wurde nur undeutlich in kleinen Blättchen, meist in körnigen Krusten krystallisirt erhalten, welche bei 111—112° schmelzen; ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether stimmt mit der der oben beschriebenen Basen überein. Das salzsaure Salz wurde bisher nur als ein in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslicher Syrup erhalten; das Oxalat krystallisirt in kleinen Nadeln, das Nitrat in Warzen; beide sind in kaltem Wasser wenig löslich. Aus dem in Wasser fast unlöslichen Theile des Rohprodukts konnte das Chlorhydrat einer anderen Base gewonnen werden. Die vollständige Analyse des Platinsalzes beweist, dass diese zweite Base Benzenyldiphenylamimid

$$C_6 H_5 - C \begin{cases} NC_6 H_5 \\ NHC_6 H_5 \end{cases}$$

ist; dieselbe konnte auch leicht frei erhalten und mit der von Gerhard[1]) aus Benzanilid durch PCl_5 und Behandeln des Produkts mit Anilin dargestellten Base durch Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt (143½—144½) identificirt werden.

Diese auffallende Bildung eines zweifach substituirten Amidins

$$R - C \begin{matrix} NR \\ NHR \end{matrix}$$

bedurfte noch der Aufklärung. Man konnte sich die Entstehung derselben kaum anders denken als durch eine Austreibung des Ammoniak- durch den Anilinrest unter Bildung von NH_3:

$$C_6 H_5 - C \begin{matrix} NC_6 H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + HNHC_6 H_5 = C_6 H_5 - C \begin{matrix} NC_6 H_5 \\ NHC_6 H_5 \end{matrix} + NH_3$$

Wahrscheinlich lag eine Reaction vor, welche der Bildung des Phenylblaus aus Rosanilin, des Diphenylguanidins aus salzsaurem Guanidin und Anilin[2]), ferner des Diphenylharnstoffs aus Harnstoff und Anilin völlig analog war.

Die ausgesprochene Ansicht wurde durch den Versuch vollständig gerechtfertigt. Es wurde reines Benzenylmonophenylamimid mit salzsaurem Anilin auf 240° während fünf Stunden erhitzt. Aus dem Einwirkungsprodukt liess sich leicht Salmiak einerseits und eine verhältnissmässig grosse Menge Benzenyldiphenylamimid andererseits gewinnen (Schmp. 143½—144°).

Die Möglichkeit liegt somit nahe, auf analoge Weise eine ganze Reihe Amidine mit mehreren Phenyl- u. s. w. Gruppen aus den nicht

[1]) Annales de Chim. et Phys. (3) 53, 302 [Cahours].
[2]) A. W. Hofmann, diese Ber. I, 143.

oder einmal substituirten Amidinen darzustellen. Diese Einführung eines aromatischen Restes ergänzt in willkommener Weise die durch Bromäthyl u. s. w. gebotene Möglichkeit der Einführung von Alkoholradicalen der Fettreihe.

Benzenylmonotolylamimid

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \nearrow NC_7H_7 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$$

entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzonitril auf salzsaures Toluidin. Auch hier bildet sich gleichzeitig eine andere, durch die Schwerlöslichkeit ihres Chlorhydrats leicht zu trennende Base. Das Benzenylmonotolylamimid, welches von Toluidin durch Darstellung des oxalsauren Salzes befreit werden kann, ist entsprechend dem tolylirten Phenylacetamimid gut krystallisirbar und bildet durchsichtige Täfelchen, wenngleich es schwer ganz rein krystallisirt zu erhalten ist. Es schmilzt bei 99—99½° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die eben genannte Base. Das Oxalat bildet kleine weisse, in Alkohol und Wasser ziemlich leicht, in Aether nicht lösliche Nadeln. Das Nitrat krystallisirt in weissen, langen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln.

Das Benzenylditolylamimid

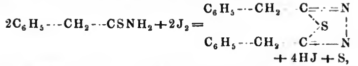
$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \nearrow NC_7H_7 \\ \searrow NHC_7H_7 \end{matrix}$$

entsteht gleichzeitig mit der vorigen Base beim Erhitzen von Benzonitril und salzsaurem Toluidin und ist bis jetzt auch noch nicht dargestellt worden. Es bildet schwach gelbliche, dicke Prismen, welche in Alkohol und Aether viel weniger als die Monotolylbase, aber immerhin noch leicht löslich sind. Es schmilzt bei 131—132° und sublimirt bei höherer Temperatur. Das Platinsalz fällt aus verdünnter salzsaurer Lösung als flockige, anscheinend amorphe Masse von sehr hellgelber Farbe und verhält sich in der Beziehung ähnlich dem der diphenylirten Base. Es ist in Alkohol leichter als in Wasser löslich.

Durch die im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen kann als nachgewiesen betrachtet werden, dass die Einwirkung der Thiamide und Cyanide auf Aminbasen ganz analog denjenigen Reactionen verläuft, welche die Amidine der Kohlensäure speciell aus substituirten Schwefelharnstoffen und Ammoniakbasen erzeugen. Die völlige Analogie zwischen den Thiamiden und den Sulfoharnstoffen macht es wahrscheinlich, dass den ersteren die Constitution

$$R - C \begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow NH_2 \end{matrix}, \text{ nicht } R - C \begin{matrix} \nearrow SH \\ \searrow NH \end{matrix}$$

zukommt. Das leichte Zerfallen derselben bei Einwirkung entschwefelnder Mittel unter Bildung der Nitrile statt der Amide kann wohl nicht als Einwand hiergegen betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass der Sulfoharnstoff[1]) selbst und seine einfach substituirten Derivate [Aethylsulfoharnstoff[2]), Thiosinnamin[2]) etc.] mit HgO auch keine Harnstoffe, sondern Cyanamide resp. letzteren polymere Melamine liefern. Auch spricht vielleicht gegen eine merkaptanartige Constitution des Thiamids der Umstand, dass durch Einwirkung der theoretisch nöthigen Menge Jod trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen kein Bisulfid erhalten werden konnten. Vielmehr entstand, während die Hälfte des Thiamids unverändert blieb, aus der anderen durch Einwirkung des Jods bis zur Sättigung ein Körper $C_{16}H_{14}N_2S$ nach folgender Gleichung:



welcher dem von Hofmann aus Thiobenzamid und Jod dargestellten[3]) völlig analog ist.

Immerhin darf die Constitution

$$R\text{---}C{\displaystyle\lt^{S}_{NH_2}}$$

für die Thiamide noch nicht als feststehend betrachtet werden, da sehr wohl durch intramolekulare Verschiebung — man denke nur an die Bildung der Säureamide aus den Wallach'schen Imidchloriden $R\text{---}C\,Cl\,N\,H$[4]) — die klare Erkenntniss der Reactionen erschwert werden kann.

Ueber die Bildung von Amidinen aus Cyaniden und Thiamiden der einbasischen fetten, sowie der mehrbasischen Säuren werde ich demnächst weitere Mittheilungen machen. Auch das Studium der Einwirkung anderer Ammoniakderivate, wie Aethylamin, Acetamid, Acetanilid u. s. w. ist bereits in Angriff genommen worden.

---

[1]) Baumann, diese Berichte VI, 1376, 1403.
[2]) Hofmann, diese Berichte II, 600.
[3]) Hofmann, diese Berichte II, 645.
[4]) Wallach, diese Berichte VIII, 316.

124. Anton Fleischer: Ueber Cyansäureverbindungen.

(Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 18. März.)

Der Theorie der chemischen Structur nach müssen zwei Reihen von Cyansäureverbindungen existiren, die nach den allgemeinen Formeln

$$C\begin{cases}N\\OM'\end{cases}$$

die wahren Cyanate, oder

$$C\begin{cases}O\\NM'\end{cases}$$

die Isocyanate, zusammengesetzt sind. Bis jetzt ist bekanntlich nur eine dieser beiden Reihen von Cyanaten erforscht, deren Constitution aber nicht sicher constatirt ist, so dass sie von einigen den wahren, von anderen den Isocyanaten zugezählt werden. Nur die Cyansäureester sind in beiden Reihen bekannt.

Speculationen, die bis jetzt über die Constitution der bekannten Cyansäuresalze, so wie auch der Cyansäure selbst angestellt sind, entbehren meiner Ansicht nach vollkommen der experimentellen Grundlagen. Nur andeutend will ich hier aus manch Anderen, die jüngst in diesen Berichten[1]) erschienene Ansicht des Hrn. Nencki hervorheben, der aus seinen Versuchen für die Cyanursäure eine Formel ableitete und aus dieser zurück auf die Formel

$$C\begin{cases}NH\\O\end{cases}$$

für Cyansäure schloss, mit welch letzterem Schlusse wohl Viele mit mir nicht einverstanden wären. Beiläufig dasselbe möchte ich für die ebendaselbst gegebenen Formeln der Disulfo- und Persulfocyansäure bemerken, Formeln die vollkommen mit den von Glutz gegebenen übereinstimmen, des Beweises aber dringend bedürfen.

Es wäre nun nach alldem von höchster theoretischer Wichtigkeit, unbestrittene, experimentelle Beweise für die Constitution der Cyanate beizubringen und eventuell die fehlende Reihe zu entdecken.

In Folgendem will ich meine in dieser Richtung angestellten Versuche kurz zusammenfassen und hoffe schon jetzt einiges zum Verständniss dieses dunklen Problems beizubringen.

Das sogenannte oxysulfocarbaminsaure Ammonium kann bekanntlich durch zwei Formeln repräsentirt werden, nämlich:

[1]) Diese Berichte IX, Seite 247, 248.

$$\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ C \cdots O \\ \diagdown S \cdots H_4N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ C \cdots S \\ \diagdown O \cdots H_4N. \end{array}$$

Das Salz, welches durch Zusammenbringen von COS mit H_3N entsteht, ist nun nach der ersteren Formel zusammengesetzt.

Die hiehergehörigen Versuche von Berthelot und Kretschmar[1]), die beide aus dem so dargestellten oxysulfocarbaminsauren Ammonium durch Entziehen der Elemente von H_2S Harnstoff darstellten, waren mir nicht beweisend genug; ich stellte also Versuche an, und zwar noch vor vier Jahren in Gesellschaft mit meinem Freunde Hrn. Steiner, wodurch wir auf viel glatterem Wege Harnstoff bekamen.

Erst in jüngster Zeit gelang es mir aber durch Entschwefelung jenes Ammonsalzes mittelst Quecksilberoxyd, bei niederer Temperatur, bis zu 80 pCt. der theoretischen Menge Harnstoff zu erhalten. Derselbe schmilzt bei 130° und zeigt die Reactionen des gewöhnlichen Harnstoffs.

Die erwähnte, mit Hrn. Steiner ausgeführte, aber wie es scheint bei weitem nicht so ergiebige Verfahren besteht einfach darin, die alkoholische Lösung, oder auch das Salz mit Alkohol überschichtet, der Luft auszusetzen. Nach einiger Zeit schiessen Schwefelkrystalle aus und in der Lösung ist Harnstoff in ziemlicher Menge enthalten.

Aus diesem Resultat glaube ich vollkommen berechtigt zu sein, dem oxysulfocarbaminsauren Ammonium die Formel, in welcher die Carbonylgruppe CO enthalten ist, also

$$\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ CO \\ \diagdown SH_4N \end{array}$$

beizulegen. Es werden also von letzterem bei Bildung des Harnstoffs die Elemente des Schwefelwasserstoffs entzogen, denn:

$$\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ CO \\ \diagdown SH_4N \end{array} - H_2S = CON_2H_4.$$

Was nun den Mechanismus dieses Processes betrifft, so könnte man a priori zwei Fälle annehmen.

Entweder liefert das Ammonium die zwei Wasserstoffatome, wie es die eingeklammerten Elemente zeigen:

$$\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ CO \\ \diagdown SH_2\,H_2N \end{array}$$

[1]) Journal f. pract. Chemie 7, 474.

oder aber ist das Amid die Wasserstoff liefernde Gruppe:

$$\begin{array}{l} \quad NH_2 \\ CO \\ \quad\quad S\ H_4N. \end{array}$$

Der Versuch sollte zwischen beiden Fällen entscheiden.

Ist die erstere Annahme die richtige, so muss die entschwefelte Flüssigkeit schon Harnstoff enthalten; im zweiten Falle aber muss sich zuerst ein cyansaures Ammonium und zwar die Isoverbindung von der Formel:

$$\begin{array}{l} \quad N - - NH_4 \\ C \\ \quad O \end{array}$$

bilden, welches dann die Fähigkeit besässe, sich in Harnstoff umzuwandeln.

Die durch Quecksilberoxyd entschwefelte Flüssigkeit von oxysulfocarbaminsaurem Ammon enthält ein Ammonsalz, welches, mit Säuren braust, mit Silber-, Blei- und anderen Salzen reichliche Niederschläge giebt, welche stickstoffhaltig und wasserstofffrei sind. Dieses Ammoniaksalz nnn, welcbes eingedampft Harnstoff giebt, kann nichts anderes als cyansaures Ammonium sein und zwar:

$$\begin{array}{l} \quad N - - NH_4 \\ C \\ \quad O \end{array}$$

Die anderen Salze müssen folglich die allgemeine Formel $CONM^I$ haben.

Bevor ich diese Resultate der Oeffentlichkeit übergab, habe ich für nötbig erachtet, wenigstens für die Silber- nnd Bleisalze analytische Belege beiznbringen.

Silbersalz.

Aus dem Ammoninmsalz durch fractionirte Fällung dargestellt, ist weiss, ändert die Farbe an der Luft. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich vollkommen schon in der Kälte, indem sämmtlicher C als CO_2 entweicht, der Stickstoff bleibt vollkommen als Ammonsalz zurück. Beim Erbitzten wird das vollkommen trockene Salz dunkel, nnd lässt ein eigenthümlicbes Knistern hören, vor der Blaselampe erhitzt, bleibt metallisches Silber in geschmolzenen Körnern zurück.

	Gefunden.		Berechnet.
Ag	71.35		72
C	7.27	7.48	8
N	9.55		9.33
H	0.16		0

Bleisalz.

Bereitet wie das frühere, nicht fractionirt; weisser, nicht krystallinischer Niederschlag.

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	72.19	71.13

Wenn ich nun noch bemerke, dass bei der Entschwefelnng des oxysulfocarbaminsauren Ammon mittelst Quecksilberoxyd eine kleine Quantität eines anderen Prodnktes sich bildet, dass folglich die erhaltenen schweren Metallsalze nicht absolut rein gewesen siud, so erkären sich die erhaltenen Differenzen hinlänglich; es wird wohl keine überaus grosse Schwierigkeit machen, wenigstens die durch Fällung erhaltbaren Silber und Bleisalze mittelst fractionirter Fällnng absolut rein zu bekommen.

Die Alkalien und alkalischen Erden geben mit dem isocyansauren Ammon keine Niederschläge, doch hoffe ich selbe auf folgendem Wege zu erhalten.

Aus oxysulfocarbaminsaurem Ammon gelang es mir das Kalisalz vollkommen rein darzustellen; selbes lässt sich nun mit Quecksilberoxyd ebenfalls entschwefeln, wie wohl sich hier noch bemerkbarer eine andere Substanz zu biden scheint. Ich glaube nun vollkommen begründet die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass das aus oxysulfocarbaminsaurem Ammon bei niederer Temperatur und in nahe theoretischer Menge erhaltene Cyanat der isocyansauren Reihe angehört, eine Ansicht, die wie man sieht auf Umstände gegründet ist (niedere Temperatur und grosse Ausbeute) wo den jetzigen Anschauungen gemäss, wenigstens keine moleculare Umlagerungen stattfinden können.

Ich will mich vorläufig nicht bestimmt darüber äussern, ob diese Verbindungen mit den bislang bekannten isomer oder identisch sind, zu diesem Ausspruche wird es nöthig sein, beide Reihen der Salze einem eingehenden, vergleichenden Studium zu unterwerfen. Trotzdem glaube ich nicht verschweigen zu dürfen, dass, während die bisher bekannte Säure ein grünblaues Kupfersalz bildet, meine mit Kupfersalzen einen hell grünlichblauen Niederschlag giebt.

Ich werde mich nun neben Darstellung und Studium der Isocyanate, hauptsächlich auf die der wahren Cyanate verlegen, indem ich mich der Einwirkung der CNOH des CN --- Cl etc. zur Darstellung derselben, unter besonderer Berücksichtigung aller Verhältnisse, bedienen werde.

Diese Versuche veranlassten naturgemäss, parallele in der entsprechenden Schwefelreihe anzustellen. Schon seit längerer Zeit ist es mir gelungen, sulfocarbaminsaures Ammon ohne gleichzeitige Bil-

dung von trisulfocarbonsaurem Ammon, auf sehr leichte Art rein zu erhalten. Auch die Alkalisalze desselben habe ich schon dargestellt. Die Entschwefelung derselben geschieht mit gleicher Leichtigkeit wie oben. Ich gedenke nun diese Rhodanate, denen offenbar die allgemeine Formel CSNM' zukommt, mit den echten, aus wahren Cyanverbindungen dargestellten Sulfocyanaten zu vergleichen.

Hr. Ludwig Solymosi beschäftigt sich schon mit dem Studium der oxysulfo- und sulfocarbaminsauren Verbindungen.

Correspondenz.

125. A. Henninger, aus Paris, 14. März 1876.

Akademie, Sitzung vom 14. Februar.

Die Aether der Wasserstoffsäuren bilden sich aus Alkohol und Säure zu langsam, als das die dabei stattfindende Wärmetönung direct bestimmt werden könnte.

Hr. Berthelot berechnet dieselbe aus der Verbindungstönung von Aethylen und Wasserstoffsäure, welche zwar nicht bekannt ist aber der Verbindungstönung von Amylen und Wasserstoffsäure sehr nahe kommen wird:

$$\underset{\text{(Gas)}}{C_2H_6O} + \underset{\text{(Gas)}}{HCl} = \underset{\text{(Gas)}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{(Gas)}}{H_2O} \text{ absorbirt } - 2.7 \text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{(Gas)}}{C_2H_6O} + \underset{\text{(Gas)}}{HJ} = \underset{\text{(Gas)}}{C_2H_5J} + \underset{\text{(Gas)}}{H_2O} \text{ absorbirt } - 1.3 \text{ Cal.}$$

Die Auflösung der Wasserstoffsäuren in Alkohol entwickelt eine etwas grössere Wärmemenge als die Auflösung in Wasser; die frischen Lösungen enthalten jedoch keine Spur Haloïdäther, sondern wahrscheinlich molekulare Verbindungen von Alkohol und Wasserstoffsäure.

Hr. Berthelot hat die Bildung des Oxamids thermisch untersucht

$$\underset{\text{(rein)}}{C_2O_4(C_2H_5)_2} + \underset{\text{(verdünnt)}}{NH_3} = \underset{\text{(fest)}}{C_2O_2(NH_2)_2} + \underset{\text{(verdünnt)}}{2C_2H_6O} \text{ entwickt } + 26.4 \text{ Cal.}$$

hieraus kann man mit Zugrundelegung der Verseifungswärme des Aethyloxalats durch Ammoniak (+ 32 Cal.; berechnet aus der Verseifungswärme durch Natron) und der Lösungswärme des Ammoniumoxalats folgenden Werth berechnen:

$$\underset{\text{(krystallisirt)}}{C_2O_4(NH_4)_2} = \underset{\text{(fest)}}{C_2O_2(NH_2)_2} + \underset{\text{(flüssig)}}{2H_2O} \text{ absorbirt } - 2.4 \text{ Cal.}$$

Hr. Berthelot erinnert daran, dass die Bildnng des Formiamids aus Ammoniumformiat von einer Wärmeabsorption von — 1.0 Cal. begleitet ist. Umgekehrt ist die Hydratation des Oxamids nnd des Formiamids von Wärmeentwickelung begleitet.

Die Hydratation der organischen Verbindungen, seien es Aether oder Amide entwickelt, wie man sieht, Wärme.

Hr. Berthelot berechnet endlich theilweise nach in der Wissenschaft existirenden Angaben, theilweise nach eigenen Versuchen die Bildungswärme des nnterschwefligsauren Kaliums von den Elementen ans:

$S + O_2 = SO_2$ (Gas) entwickelt	+ 77.6 Cal.
SO_2 (Gas) + Wasser = SO_2 (gelöst) entwickelt	+ 7.6 -
SO_2 (gelöst) + S + $H_2O = S_2O_3H_2$ (gelöst) absorbirt	— 9.2 -
$K_2 + O +$ Wasser $= 2KOH$ (gelöst) entwickelt	+ 164.6 -
Die Verbindnng von unterschwefliger Säure mit Kalihydrat entwickelt	+ 29.6 -
Die Trennung von $S_2O_3K_2$ von dem Wasser entwickelt	+ 4.6 -
Bildung von den Elementen aus $S_2 + O_3 + K_2 = S_2O_3K_2$	+ 27.4 Cal.

Das unterschwefligsaure Kalinm wird bekanntlich von einer grossen Anzahl Beobachter als Bestandtheil des Verbrennungsrückstandes des Pulvers aufgeführt und wurde häufig in beträchtlicher Menge darin aufgefungen.

Hr. Berthelot zeigt nun, dass keine der Reactionen, welche theoretisch Kaliumhyposnlfid liefern könnten (Reduction des Kaliumsulfates dnrch Kohle; Einwirkung von Schwefel auf Kaliumcarbonat) von Wärmeentbindung begleitet ist, sondern, dass immer Wärme absorbirt wird nnd zwar zu beträchtliche Wärmemengen, als dass sie dnrch die Unterschiede der Schmelzwärmen und specifischen Wärmen bei hoher Temperatnr ausgeglichen werden könnten.

Andererseits ist das Kaliumhyposnlfit nicht sehr beständig; es verträgt eine Temperatur von 500°, zersetzt sich aber bei wenig höherem Hitzegrad in Kalinmsulfat und fünffach Schwefelkalium, welches letztere bei noch höherer Temperatur in Schwefelkalium und Schwefel zerfällt.

Hr. Berthelot ist daher der Ansicht, dass das Kaliumhyposulfit kein directes Verbrennungsprodukt des Pulvers ist, sondern erst später aus dem Schwefelkalium durch Sauerstoffanfnahme entsteht. Man weiss in der That, mit welcher Begierde der Pulverrückstand Sauerstoff und Wasser anzieht und es ist unendlich schwierig bei den Manipnlationen die Lnft vollständig auszuschliessen.

Hr. A. Rosenstiehl hatte vor mehreren Jahren angezeigt, dass drei isomere Rosaniline existiren, welche respective die Reste von Paratolnidin nnd Anilin, von Orthotoluidin und Anilin oder von Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin erhalten. Diese drei Verbindnngen

stehen in ihren Eigenschaften einander so nahe, dass man sie nicht unterscheiden kann; ihre Isomerie ist jedoch über allen Zweifel erhaben, denn sie regeneriren mit Jodwasserstoff erhitzt die Alkaloïde, von denen sie abstammen.

Hr. Rosenstiehl hat die Menge derselben bestimmt und ist zu den bemerkenswerthen Resultaten gelangt, welche unten verzeichnet sind. Die gefundenen Anilinmengen sind etwas zu klein, da Jodwasserstoff Anilin theilweise in Ammoniak überführt. Orthotoluidin, allein oxydirt, erzeugt ebenfalls ein Rosanilin und zwar das helle, welches aus einem Gemenge von Anilin und Orthotoluidin entsteht; unter dem Einflusse der Oxydationsmittel wird folglich Orthotoluidin theilweise in Anilin umgewandelt.

I. Rosanilin aus Anilin und Paratoluidin.
II. - aus Orthotoluidin allein.
III. - aus Anilin und Orthotoluidin.
IV. - aus Orthotoluidin und Paratoluidin mit oder ohne Zusatz von Anilin.

Zusammensetzung der durch Jodwasserstoff regenerirten Basenmischung.

	I.	II.	III.	IV.
Anilin	25	24	32	28
Orthotoluidin	—	73	64	34
Paratoluidin	75	3	4	38

Hr. Maumené hat seine Versuche über die Einwirkung alter und frisch gekochter und erkalteter Schwefelsäure auf Olivenöl und Wasser wiederholt und bestätigt vollkommen seine früheren Angaben. (Diese Berichte VIII, S. 1361). Er fügt jedoch eine interessante Thatsache hinzu; auf 300° im Oelbade erhitztes und erkaltetes Olivenöl verhält sich auch nicht wie altes. Es ist nicht merklich zersetzt, seine Farbe und Dichte sind dieselben geblieben, nur hat es einen geringen Acroleïngeruch angenommen. Vermischt man nun solches Oel mit frisch gekochter Schwefelsäure, so steigt die Temperatur nur 34°, das heisst, die Substanzen verhalten sich, als wären sie beide nicht erhitzt worden. Alte Schwefelsäure und nicht frisch erhitztes Olivenöl bringen nämlich eine Temperaturerhöhung von 34.5° hervor.

Hr. J. Duval hat aus der Stutenmilch eine neue, von ihm Equinsäure benannten Substanz isolirt; dieselbe existirt in der Milch unter der Form des Salzes einer flüchtigen Basis, welche jedoch Ammoniak nicht ist. Die Säure krystallisirt in zu Gruppen vereinigten, kleinen Nadeln; durch ihre Reactionen mit Silbernitrat, Eisenchlorid und Goldchlorid unterscheidet sie sich von der Hippursäure.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. Februar.

Hr. A. Dupré bedient sich zur Vertreibung der Luft aus der Röhre bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, eines Kohlensäure-

apparates, der so constrnirt ist, dass der Eintritt von Lnft unmöglich ist. Der Gang der Analyse ist viel regelmässiger als bei dem Gebrauche von Natriumbicarbonat als Kohlensäurequelle.

Bernsteinsäure und Phtalsäure zeigen eine sehr grosse Analogie in ihren Reactionen; Hr. Grimaux bemerkt jedoch, dass sie in manchen Fällen in ihrer Wirkung von einander abweichen. So erzeugt Bernsteinsäureanhydrid mit Harnstoff Succinursäure, während Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Harnstoff Phtalimid, Ammoniak und Kohlensäure liefert.

Hr. A. Gautier macht eine längere Mittheilung über die Auffindung der bei der Verfälschung der Rothweine angewendeten Farbstoffe; selbst wenn letztere in geringer Menge (12 — 20 pCt. der Totalfärbung) vorhanden, können sie mit Sicherheit erkannt werden. Hr. Gautier wird die vollständige Methode, deren er sich bedient, baldigst veröffentlichen.

Aus No. 3 des Bulletin de la Société chimique habe ich zu erwähnen, dass Hr. Ch. Girard vorgeschlagen hat bei der Dynamitbereitung dem Nitroglycerin 10 pCt. Methylnitrat zuzusetzen um das Gefrieren des Nitroglycerins zu verhindern. So bereiteter Dynamit behält auch bei sehr starker Kälte seine Wirkung bei. Der Flüchtigkeit des Methylnitrats wegen, müssen die Patronen hermetisch verschlossen, am zweckmässigsten mit Metallhülsen angefertigt werden.

Ferner hat Hr. R. Zdrawkowitsch in der letzten Sitzung ein Verfahren zur Bereitung sehr wirksamen Platinschwarzes beschrieben. Glycerin reducirt Platinchlorid in der Hitze; aber das gebildete Platinschwarz besitzt nur eine sehr geringe Wirksamkeit. Trägt man jedoch nach und nach eine Platinchloridlösung in eine siedende Mischung von 15^{cc} Glycerin und 10^{cc} Kalilauge (Dichte 1.08) so fällt augenblicklich pulverförmiges Platin zu Boden, welches sich als sehr wirksam erweist. Manchmal besonders, wenn man mehr Kali anwendet, beobachtet man die Bildung eines Metallspiegels.

Akademie, Sitzung vom 21. Februar.

In Folge einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung des Hrn. van't Hoff über die Identität des Styrolen's mit dem Cinnamen, hat Hr. Berthelot seine Versuche über diesen Gegenstand wiederholt und die früheren Resultate bestätigt. Er hat ungefähr 100 Grm. bei 147° siedendes Styrolen bereitet und die Reinheit des Kohlenwasserstoffs durch die Analyse bestätigt. Dieses Styrolen war optisch activ und lenkte für Natriumlicht die Polarisationsebene um 3.1 — 3.4° nach links ab.

$$[\alpha_D] = -3.25^0$$

Hr. A. Terreil zeigt, dass die schwarze Masse, welche neben Cyankalium beim Erhitzen des Ferrocyankaliums entsteht, kein be-

stimmtes Kohleneisen ist, sondern aus einem Gemenge von sehr fein vertheiltem Gusseisen, Eisenoxydoxydul, freiem Kohlenstoff und einer kleinen Menge Cyankalium besteht; letzteres wird durch Wasser nicht entzogen.

Nach Versuchen der HH. H. Gal und A. Etard kann Essigsäure unter günstigen Umständen durch Phosphorsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid umgewandelt werden. Man trägt ziemlich rasch 30 Grm. Phosphorsäureanhydrid in 60 Grm. Essigsänre ein, indem man durch beständiges Schütteln dafür Sorge trägt, dass die beiden Substanzen sich möglichst schnell vermischen. Das Gemenge wird bald braun und erhitzt sich etwas, in diesem Momente destillirt man rasch ab und isolirt das gebildete Essigsäureanhydrid durch die fractionirte Destillation. Die Verfasser haben auf diese Weise ungefähr 3 Grm. der letzteren Verbindung erhalten. Benzoësäure auf ähnliche Weise mit Phosphorsäureanhydrid behandelt liefert eine geringe Menge Benzoësäureanhydrid.

Hr. J. Tscherniak giebt die Fortsetzung seiner Untersuchen über das Dichloräthylamin.

Akademie, Sitzung vom 28. Februar.

Hr. Berthelot bespricht die bei der Explosion des Pulvers stattfindenden Reactionen, indem er sich hauptsächlich auf die vor Kurzem von Noble und Abel erhaltenen analytischen Resultate stützt. Er berechnet ferner die Wärmetönungen, welche den verschiedenen Zersetzungsgleichungen des Pulvers entsprechen und zeigt, dass die stattfindenden Dissociationserscheinungen die Temperatur und folglich den Druck zu vermindern streben. Die Explosion des Pulvers erzeugt zuerst alle möglichen Verbindungen, welche unter den Bedingungen des Versuches beständig sind, namentlich

$$K_2S;\ K_2SO_4;\ K_2CO_3;\ CO_2;\ CO;\ N;\ H_2O.$$

Die relativen Proportionen dieser Verbindungen sind je nach den localen Umständen des Gemenges und der Entzündung grosser Schwankungen unterworfen. Wenn die gebildeten Körper hinreichend lange in Berührung blieben, so würden sie gegenseitig auf einander einwirken und auf einen einzigen Endzustand zurückgeführt werden (K_2SO_4 und CO_2), welcher der grössten Wärmeentbindnng entspricht; aber die rasche Abkühlung, welche sie erfahren, verhindert sie diesen Endzustand zu erreichen, dennoch ist jedes der gebildeten Prodnkte nach einem regelmässigen Gesetz entstanden und die chemische Umwandlung des Pulvers erfolgt nach einem System mehrerer sehr einfacher Gleichnngen.

Die rothe Flüssigkeit, welche bei der Sauerstoffbereitung aus Braunstein und Schwefelsäure sich bildet, enthält nach Versuchen des

Hrn. Fremy ein neues Mangansulfat, welches man als Doppelsalz von Mangauo- und Manganisulfat oder als das Sulfat eines besonderen Oxydes des Mangans betrachten kann. Um dieses Salz in krystallisirter Form zn erhalten, verfährt man folgendermaassen. Man bereitet Manganisulfat durch Behandeln von Kaliumpermanganat mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure $SO_4 H_2 + 2 H_2 O$ und giesst in die nach einiger Zeit gelb gewordene Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Manganosulfat; die Lösung färbt sich augenblicklich weinroth und lässt Hexagonale, in Schwefelsäure wenig lösliche Krystalle absetzen. Wasser zerlegt das nene Salz unter Abscheidung eines braunen Manganoxyds; Schwefelsäure ($SO_4 H_2 + 2 H_2 O$) löst es mit violetter Farbe.

Hr. Fremy setzt das Studium dieses Sulfats fort nnd wird bald weitere Mittheilung machen.

Hr. Boussingault hat den Einfluss studirt, welchen die Ackererde auf die Salpetersänrebildung aus den als Dünger gebrauchten, stickstoffhaltigen, organischen Substanzen ausübt. Die Versuche wurden vergleichweise mit gewaschenem und geglühten Sand von Fontainebleau, mit gewaschener Kreide von Meudon und mit Ackererde unter Zusatz von Stroh, Rappspresskuchen, Knochenpulver, Hornabfällen, Wollenlappen, Pferdefleisch und Pferdeblut angestellt. Die befeuchteten Gemenge wurden 5 Jahre lang bei Lichtzutritt in Flaschen, deren Inneres nur durch ein sehr enges Rohr mit der Atmosphäre in Verbindung stand, sich selbst überlassen.

In dem Sande haben die stickstoffhaltigen organischen Substanzen nnr Spuren Salpetersäure oder Ammoniak geliefert; dasselbe Resultat wurde bei der Kreide beobachtet, nur war die Ammoniakmenge etwas grösser.

In der Ackererde wnrde die grösste Menge Salpetersäure und am wenigsten Ammoniak gebildet. 100 Th. der stickstoffhaltigen Substanz haben im Mittel 21.6 pCt. Salpetersäure, = 5.6 Stickstoff, geliefert; also ungefähr die Hälfte des Totalstickstoffgehaltes.

Die freiwillige Salpetersäurebildung in reiner Ackererde hat eine Grenze, denn alle stickstoffhaltigen Körper, welche sie enthält, können nicht zu Salpetersäure oxydirt werden. So haben 100 Grm. Ackererde in 5 Jahren nur 0.11 Grm. Salpetersäure gebildet, welche 0.0285 Grm. Stickstoff = 14 pCt. des totalen Gehaltes an Stickstoff entsprechen; während dieselbe Ackererde nach Zusatz von 1 Grm. getrockneten Blutes 0.50 Grm. Salpetersäure binnen 5 Jahren bildete.

Hr. S. Cloëz hat die Untersuchung des Elaeococcaöles fortgesetzt und bespricht heute die Säuren, welche es enthält. Durch Verseifen dnrch alkoholisches Kali bei Abschluss der Luft und Zersetzen der Seife durch Phosphorsäure kann man eine feste und eine flüssige Sänre erhalten. Die erstere, welche Margarolsäure benannt wird,

krystallisirt in rhombischen, bei 48° schmelzenden Blättchen, welche an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und sich in eine weiche, nach einiger Zeit hart werdende Masse verwandeln.

Sie enthält $C_{17} H_{30} O_3$ und ihre Salze sind der Formel

$$C_{17} H_{29} O_3 M$$

entsprechend zusammcngesetzt. Das Kalinmsalz krystallisirt und wird durch viel Wasser in Kalihydrat und ein saures Salz gespalten.

Die flüssige Säure, Elaeolsäure benannt, unterscheidet sich durch ihre Zusammensetzung nnd einige ihrer Eigenschaften von den bekannten flüssigen Fettsäuren. Ihr Bleisalz ist in Aether löslich.

Das an dem Lichte in zugeschmolzenen Röhren fest gewordene Elacococcaöl enthält weder Margarolsäure, noch Elaeolsäure, sondern giebt bei dem Verseifen eine bei 72° schmelzende Säure, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergeben hat:

$$C = 74.30;\ H = 11.16;\ O = 14.54.$$

Diese Säure, für welche Hr. Cloëz den Namen Stearolsäure[1]) vorschlägt, destillirt im luftverdünnten Raume unzersetzt über.

Die HH. Ch. Friedel und J. Guérin legen der Akademie eine Abhandlung über das Titanoxychlorid $Ti_2 O_2 Cl_2$ und über das Titanoxyd $Ti_2 O_3$ vor (siehe diese Berichte VII, S. 1645).

Hr. Ph. de Clermont hat den Phenylsulfoharnstoff genauer studirt; wie ich schon früher erwähnt habe, bereitet er denselben einfach durch Umsetzung des Anilinsulfocyanats, indem er ein Gemenge von Anilinchlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat, beide in wässriger Lösung, auf 100° erhitzt, zur Trockne eindampft und durch kaltes Wasser den Phenylsulfoharnstoff von den Salzen trennt. Derselbe schmilzt bei 154°; 100 Th. Wasser lösen bei 18° 0.26 Th. und bei 100° 5.93 Th.; 100 Th. Alkohol nehmen bei 16° 5.59 Th. und bei dem Siedepunkt 67.97 Th. auf. Ammoniak giebt bei 130—140° Ammoniumsulfocyanat, indem gleichzeitig Anilin in Freiheit gesetzt wird. Salzsäure löst den Harnstoff in der Kälte einfach auf; bei 100° oder besser 120° spaltet sie ihn in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak- und Anilinchlorhydrat.

Der Phenylsulfoharnstoff, auf 180° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, zersetzt sich unter Bildung von Ammoninmsnlfocyanat, Ammoniak, Anilin, Ammoniumsulfhydrat nnd Diphenylsulfoharnstoff.

Hr. A. Millot veröffentlicht Studien über die Fabrikation der Superphosphate mit den natürlichen dreibasischen Calciumphosphaten, Phosphoriten, Apatiten, Coprolithen u. s. w.; er bespricht den Einfluss der Schwefelsäuremenge, sowie der Gegenwart von Eisenoxyd und

---

[1]) Dieser Name ist unpassend, denn er könnte zu Verwechslungen mit der Stearolsäure Overbeck's Veranlassung geben.

Thonerde auf die Retrogradation der Superphosphate. Ich habe schon früher Gelegenheit gehabt, der Ansichten des Hrn. Millot über diesen Gegenstand zu gedenken.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 3. März.

Hr. Terreil berichtet über die Zusammensetzung der schwarzen Masse, welche beim Erhitzen von Blutlaugensalz neben Cyankalium entsteht (siehe oben).

Hr. M. Nevole hat die Versuche von Carius und Linnemann über die Bildung von Aldehyden beim Erhitzen von Alkylenbromiden mit Wasser wiederholt und bestätigt gefunden. Die Reaction verläuft besonders glatt, wenn man dem Röhreninhalte eine entsprechende Menge Kalkspath oder Bleioxyd hinzufügt, um die freiwerdende Bromwasserstoffsäure zu binden, in welchem Falle keine Abscheidung einer ölartigen, bromhaltigen Schichte, wie sie Linnemann beobachtete, stattfindet. Eine Erklärung dieser eigenthümlichen Reaction findet sich in den Abhandlungen der genannten Forscher nicht. Nach Hrn. Nevole könnte dieselbe in zweifacher Weise gegeben werden.

1) Es bildet sich zuerst durch Abspaltung von 1 Mol. HBr ein gebromtes Alkylen; dieses setzt sich mit 1 Mol. Wasser in der Weise um, dass ein zweites Mol. HBr gebildet wird und der Rest des Kohlenwasserstoffs sich mit Wasser verbindet, um Aldehyd zu erzeugen.

$$\begin{matrix} CH_2\,Br \\ \vdots \\ CH_2\,Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH\,Br \\ \vdots\vdots \\ CH_2 \end{matrix} + HBr$$

$$\begin{matrix} CH\,Br \\ \vdots\vdots \\ CH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CHO \\ \vdots \\ CH_3 \end{matrix} + HBr.$$

2) Es entsteht zuerst das entsprechende Glycol, welches sodann unter Wasserverlust in Aldehyd übergeht:

$$\begin{matrix} CH_2\,Br \\ \vdots \\ CH_2\,Br \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} CH_2\,OH \\ \vdots \\ CH_2\,OH \end{matrix} + 2\,HBr$$

$$\begin{matrix} CH_2\,OH \\ \vdots \\ CH_2\,OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CHO \end{matrix} + H_2O.$$

Hr. Nevole bereitete aus dem Bromisobutylen mittelst alkoholischem Kali das einfach gebromte Isobutylen (Siedepunkt 92—93°) und erhitzte dieses mit überschüssigem Wasser, schliesslich bis auf 220°; es blieb vollkommen unverändert. Das gebromte Aetylen, sowie Propylen wird sich höchst wahrscheinlich in derselben Weise verhalten.

Hierauf liess derselbe auf das jüngst von ihm dargestellte tertiär-primäre Glycol unter denselben Umständen Wasser einwirken; ein fünfstündiges Erhitzen auf 180—200° genügte, um in dem Röhreninhalte Isobutylaldehyd nachweisen zu können. In derselben Weise giebt Aethylenglycol gewöhnlichen Aldehyd.

Hr. Nevole studirte auch die Einwirkung des Wassers auf Glycerin und fand, dass dasselbe beim Erhitzen auf 250—300° eine Zersetzung erleide unter Bildung eines Körpers, der die ammoniakalische Silberlösung nach Art der Aldehyde reducirt. Acroleïnbildung wurde nicht beobachtet. Hr. Nevole ist gegenwärtig mit der Isolirung dieses Spaltungsproduktes beschäftigt.

Hr. Hoppe-Seyler hat beim Erhitzen von Traubenzucker mit Natron die Bildung von Milchsäure beobachtet. In ähnlicher Weise entstehen nach Versuchen des Hrn. P. Schützenberger aus Rohrzucker sehr bedeutende Mengen Milchsäure (70—80 pCt. des Zuckers), wenn man denselben mit Wasser und 2—3 Theilen Barythydrat auf 150° erhitzt. Gleichzeitig werden geringe Mengen Kohlensäure, Oxalsäure und einer Säure, deren Zinksalz in Alkohol löslich ist, gebildet.

Bei der Zersetzung von 10 Kilogr. Albumin durch Barythydrat bei 150° hat Hr. Schützenberger eine geringe Menge (10 CC.) eines flüchtigen Oeles isoliren können. Dasselbe ist complexer Natur und destillirt zwischen 110 und 300°; es enthält eine gewisse Menge Pyrrol.

Die HHrn. E. Willm und Ch. Girard hatten schon vor mehreren Monaten die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diphenylamin studirt und dabei neben der Verbindung:

$$CO\begin{cases} Cl \\ N(C_6H_5)_2, \end{cases}$$

welche inzwischen von Michler beschrieben worden, einen bei 125° schmelzenden Körper erhalten, welcher wahrscheinlich Tetraphenylharnstoff darstellt.

Akademie, Sitzung vom 6. März.

Hr. L. Gruner hat den weissen Flugstaub eines Hohofens in der Nähe von Longwy analysirt. Dieser Staub enthält 38 pCt. Kaliumsulfat, etwas Kaliumcarbonat und Chlorkalium, zusammen 43 pCt.; der in Wasser unlösliche Theil besteht aus einem Gemenge von Schlackenstaub und reiner, faseriger oder pulvriger Kieselsäure. Letztere entsteht durch Zersetzung des Schwefelsiliciums durch Wasser, welches die siliciumschwefelhaltigen Gusseisen in der Hitze entwickeln. Das Kaliumsulfat verdankt seinen Ursprung der Oxydation des Kaliumsulfids.

Hr. Ad. Renard kommt auf den Glycerinaldehyd zurück, der bei der Electrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Glycerinlösung entsteht. Unterwirft man das Rohprodukt der Destillation, so geht dasselbe mit viel Wasser (0.5 Grm. auf ungefähr 100 Grm. Wasser, über und kann durch langsames Verdunsten der Lösung in fester Form gewonnen werden. Der Glycerinaldehyd enthält:

$$(C_3 H_6 O_3)_4 + H_2 O;$$

er ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich. Er schmilzt bei 71—72° und siedet gegen 130—135°, indem er sublimirt. Er reducirt ammoniakalische Silber-, sowie alkalische Kupferlösung; die Oxydationsmittel verwandeln ihn in Ameisensäure oder Essigsäure. Bei der Electrolyse liefert er Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Bei 60—80° in Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt er eine Verbindung von der Formel:

$$(C_3 H_6 S_2 O)_2 + H_2 O;$$

dieser wachsartige Körper schmilzt bei 80—82° und siedet gegen 180—185°.

Mit Ammoniak liefert der Glycerinaldehyd eine krystallisirte Base $C_3 H_6 N_2$, welche bei 120—130° in kleinen Krystallen sublimirt. Sie ist in Wasser leicht löslich. Alkohol löst sie auch, nicht aber Aether. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, regenerirt sie Glycerinaldehyd.

Die Glycerinlösung, aus der man den Aldehyd abdestillirt hat, enthält Ameisensäure, Essigsäure, Glycerinsäure und einen Zucker, der durch ammoniakalisches Bleiacetat ausgefällt werden kann. Dieser Zucker schwärzt sich schon gegen 80—100° und verbreitet einen Geruch nach Caramel. Er reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung; Salpetersäure oxydirt ihn zu Oxalsäure. Mit Baryt liefert er ein Salz von der Formel $(C_6 H_{12} O_6)_4, 3 BaO + 4 H_2 O$.

Was den fraglichen Glycerinaldehyd des Hrn. Renard angeht, so glaube ich noch immer, dass er nicht ganz reines Trioxymethylen ist (siehe diese Berichte VIII, S. 1345), obschon letzteres erst bei 152° schmilzt; denn wie könnte ein Körper von der Formel des Glycerinaldehyds $CH_2 . OH — CH . OH — CHO$ mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak die Verbindungen erzeugen, welche Hr. Renard bei diesen Reactionen erhalten hat?

126. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Journal für prakt. Chemie.

Bd. XIII, Heft 1, 2, 3.

Laspeyres, H. Der Lithion-Psilomelan von Salm-Châteaa in Belgien und die chemische Constitution der Psilomelane. S. 1.

Hermann, R. Untersuchungen über die specifischen Gewichte fester Stoffe. S. 28.

Klimenko, E. Ueber die Einwirkung des Broms auf Milchsäure. S. 98.

Kupferberg, Hugo. Umwandlung der Paraoxybenzoësäure in Salicylsäure. S. 103.

Kolbe, H. Chemische Winke für praktische Verwendungen der Salicylsäure. S. 106.

II. Archiv der Pharmacie.

(2. Heft. Febr.)

Reichardt, E. Die ansteckenden Krankheiten und die Mittel zur Verhütung und gegen Verbreitung derselben. S. 97.

Flückiger, F. A. Documente zur Geschichte der Pharmacie. (Schluss.) S. 112.

Jacquemin, E. Ueber das Nitrobenzin in analytischer und toxikologischer Beziehung. S. 146.

Husemann, Th. Mittheilungen aus der scandinavischen pharmaceutischen Literatur. S. 152.

Rouesin, Z. Ueber die Natur der zuckerigen Materie des Süssholzes. S. 159.

III. Comptes rendus.

No. 8, 9.

Berthelot. Sur le pouvoir rotatoire du styrolène. p. 441.

Terreil, A. Composition de la matière noire que l'on obtient en calcinant le ferrocyanure de potassium. p. 455.

Gal, H., et Etard, A. Sur la formation des acides anhydres de la série grasse et de la série aromatique par l'action de l'acide phosphorique sur leurs hydrates. p. 457.

Tscherniak, J. Sur les produits d'action du chlorure de chaux sur les amines. p. 459.

Berthelot. Sur l'explosion de la poudre. p. 469.

Fremy, E. Recherches sur un sulfate qui paraît contenir un nouvel oxyde de manganèse. p. 475.

Boussingault. Sur l'influence que la terre végétale exerce sur la nitrification des substances azotées d'origine organique, employées comme engrais. p. 477.

Friedel, C., et J. Guérin. Sur quelques combinaisons du titane. p. 509.

Clermont, Ph. de. Sur la sulfophénylurée. p. 512.

Schnetzler. Sur les propiétés antiseptiques du borax. p. 513.

Mathieu, E., et Urbain, V. Réponse à la dernière Note de F. Glénard, relative au rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang. p. 515.

Muntz, A. Sur le sucre réducteur des sucres bruts. p. 517.

IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 5.)

Delachanal, B. et Mermet, A. Nouveau tube spectro-électrique. p. 194.

Berthelot. Sur le pouvoir rotatoire du styrolène. p. 197.

Zdrawkowitch, Milan R. Préparation du noir de platine au moyen de la glycérine. p. 198.

Lebel, J. A. Observations critiques sur le nouvel alcool dextrogyre de Beignes Bakhoven. p. 199.

Gerard, Ch. et Willm, Ed. Observations relatives aux métamorphoses des rosanilines méthylées. p. 200.

Durrwell, Eug. Notes diversee. p. 202.

V. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. II.)

Pieati, G. Sull' elasticità del metalli a diverse temperatnre. p. 57.

Bellucci, G. Sulla produzione dell' ozono durante la nebullzzazione dell' acqua. p. 88.

Mercadante, M. Le modificazioni della fecola nei vegetali. p. 97.

Paternò, E. e Spica, P. Sintesi della propil-isopropil-henzina. p. 99.

Mercadante, M. La mancanza della lencina nel prodotti della germinazioni delle graminacee. p. 100.

VI. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 5 — 8.)

Hartmann, H. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten (die schwarzen Berge von Dakota).

Eilers. Ueher Metallverluste auf den Amerikanischen Sohmelzwerken.

Sieveking. Beiträge zur Kenntniss der Quecksilberindustrie in Kalifornien.

Kuhlow, W. England und seine Mineralproduktion (Eisen).

Hiltrop. Signalapparate und Signale hei der Schachtförderung und Seilfahrt auf den Zechen des Oher-Bergamtsbezirks Dortmund und Vorschläge zur einheitlichen Organisation des Signalisirens in den Schächten.

Bohren artesischer Brunnen mittelst Wasserstrahls.

Notizen. Gmelin, Geschichtliches über Herstellung heweglicher Bessemerhirnenböden. Voss, üher das Vorkommen nützlicher Mineralien im Regierungsbezirk Aachen als Grundlage für die Grossindustrie des Landes. Clayton, theoretische Betrachtungen über die Gletscherperiode. Dampfkesselexplosionenentstehung. Relchardt, hrüchiges Platin. Krause, Verwendung des Stassfurtits zur Darstellung von Borsäure und Borax. Weimer und Birkenvinee, Dampfkesselanordnung für Hohöfen. Nessel's Centrifugalpuddelöfen mit totaler Wasserkühlnng. Huckney, die Vercokung von Anthracit in Süd-Staffordshire. Pernotofen zn Kalk hei Dentz. Geschwindigkeitsmesser von Jacobs & Co. Gruheuselle aus Phosphorhronze. Wasserleitung aus Cementguss. Verminderung der Kesseleteinhildung. Eisen- und Kohlenfunde in der Türkei. Zahl der Locomotiven auf der Erde. Dampf als billige Arheitekraft. Sutrotunnel in Nevada. Gold- und Silherproduction in den Vereinigten Staaten; Diamanten am Cap der guten Hoffnung. Gruhenunglück zu St. Etienne. Bode, üher mechanische Röstöfen. Akerman, Verhalten des Titans zu Eisen.

Beepreohungen. Percy-Wedding, Metallurgie, Eisen und Stahl. Dammer's kurzee chemischee Handwörterhuch.

Correspondenz. Thum, üher das Bleihüttenwesen in Carthagena. Aufforderung des Professors Kerl durch das Comité des Amerikanisohen Berg-Ingenienr-Vereins, dentschen Fachgenossen, welche die Ausstellung in Philadelphia hesnchen wollen, Empfehlungen an das Comité (Mr. Eckley B. Coxe Esq., J. S. Alexander Esq., Dr. Thomas Egleston und Dr. R. W. Raymond) zu gehen.

Berichtigungen.

Heft 4, Seite 300, Zeile 22 v. o. lies: „ungeformte und die durch geformte“ statt „ungeformte“.
- - 322, - 12 v. o. lies: „zersetzt“ statt „gemengt“.
- - 324, - 5 v. o. lies: „vor“ statt „von“.
- - 326, - 22 v. o. lies: „aufgenommen“ statt „aufnehmen“.

Nächste Sitzung: Montag, 27. März.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 27. März 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest ein Dankschreiben von Herrn Dove für die Betheiligung der Gesellschaft an seinem Jubiläum durch die Gratulation ihres Präsidenten. Dasselbe lautet:

„Zur Feier meines funfzigjährigen Doctorjubiläums am 4. März d. J. hat auch die chemische Gesellschaft durch Glückwünsche, die mich ehren und erfreuen, gütigst beigetragen. Möge mein herzlicher Dank für diesen freundlichen Antheil nachsichtige Aufnahme finden. Der Einzelne, der am Ende einer arbeitsamen Laufbahn die eigenen Kräfte mit Wehmuth schwinden sieht, fühlt sich getröstet und erhoben in dem Gedanken an das frische Fortleben der grossen wissenschaftlichen Anstalten, der gelehrten Körperschaften und Vereine, deren erfolgreiches Wirken nicht an die kurzen Fristen des individuellen Daseins gebunden, vielmehr durch den heilsamen Wechsel einander ablösender Geschlechter für eine ferne Zukunft glücklich verbürgt ist.

Mit verehrungsvollem Grusse

dankbar ergeben

Berlin, den 14. März 1876. H. W. Dove."

Der Präsident begrüsst darauf die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, die HH. v. Gerichten, V. Meyer und Zincke.

Hr. Tiemann ladet im Namen der Commission zur Ausstellung wissenschaftlicher Präparate in London dazu ein, die bisher der Commission eingesandten Präparate am nächsten Donnerstage und Freitage von 5—7 Uhr Abends im grossen Hörsaal des Universitätslaboratoriums in Augenschein zu nehmen.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Friedr. Schwarzer, Höchste Strasse 13, II,
Gustav Topf, Straussberger Strasse 10, IV,
Adolf Holtz, Michael-Kirchplatz 19, Hof parterre,
Franz von Lepel, Brandenburgstrasse 24, IV,
Stanislaus von Dangel, Landsberger Strasse 38, II;

2) als auswärtige Mitglieder:

Fräulein Maria S. Eaton, Lehrerin der Naturwissenschaften in Framingham, Massachusets, U. S. A.

und die Herren:

E. F. Chandler, Professor an der School of Mines, New-York City; 28 A Fourth Avenue, corner of 49 th Street,

D. Monnier, Professor der physiologischen Chemie an der Universität Genf,

Dr. H. Wiesinger, Assistent am Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen,

Dr. Adam Joseph Kunkel, Privatdocent der Physiologie, Würzburg,

Hugo Schröter (Adr. Hrn. Dr. Schuchardt's Fabrik), Görlitz,

Emil Wasserfuhr, 20 Mechthildisstrasse, Cöln,

Ed. Schmidt, Apotheker, Vernex-Montreux (Schweiz),

R. Stecher, Apotheker, Stade (Hannover),

G. Krinos (aus Syra), 22 Westl. Hauptstrasse, Heidelberg,

W. R. Hodgkinson, Royal College of Chimistry, South-Kensington W., London,

— von Hardtmuth,
Wilhelm Käsewieter,
Ruben Meraboff,
John Miller,
John M. Stillman,
Wilh. Rohn,

} Universitätslaboratorium zu Würzburg.

Mittheilungen.

127. W. Weith: Ueber Methenyldiphenyldiamin.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wird nach der Methode von Hofmann dargestelltes Cyanphenyl [Phenylcarbylamin], welches noch Anilin enthält, auf 200—220° erhitzt, so bildet sich, wie ich früher nachgewiesen habe [1]), neben Benzolnitril eine Verbindung, welche in Nadeln krystallisirt, die oft die ganze Reaktionsmasse durchsetzen.

Wie ich inzwischen gefunden habe, entsteht dieser Körper schon, wenn anilinhaltiges Cyanphenyl eine bis zwei Stunden unter Rück-

[1]) Diese Ber. VI, 213.

fluss im Sieden erhalten wird. Destillirt man dann ab, so geht zunächst Anilin und Benzonitril über und von etwa 250° an destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die entstandene Verbindung leicht rein erhalten.

Die Verbrennung ergab:

Kohlenstoff 79.88 und 79.60 pCt.
Wasserstoff 6.42 - 6.36 -

Es entspricht diese Zusammensetzung dem von Hofmann entdeckten Methenyldiphenyldiamin $C_{13}H_{12}N_2$, welches verlangt

Kohlenstoff 79.59 pCt.
Wasserstoff 6.12 -

Die Bildung der Verbindung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Cyanphenyl.}}{C_7H_5N} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} = C_{13}H_{12}N_2.$$

Es lässt sich in der That das Methenyldiphenyldiamin, wie schon Hofmann[1]) hervorhebt, als eine Verbindung gleicher Molecule Anilin und Cyanphenyl auffassen.

Anfangs hielt ich den von mir dargestellten Körper nur für isomer mit dem Methenyldiphenyldiamin. Während Hofmann[2]) letzteres als krystallinisches Pulver beschreibt, das stets einen Stich ins Gelbliche hat, zeichnet sich die aus Isocyanphenyl entstehende Verbindung durch ihre grosse Krystallisationstendenz aus. Sie löst sich sehr leicht in heissem Alkohol oder Benzol und krystallisirt daraus in prächtigen, langen, farblosen, theïnähnlichen Nadeln, die bei 135—136° schmelzen. Von kaltem Alkohol wird die Verbindung nur wenig gelöst. Sie verhält sich wie eine Base, löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure und liefert damit ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Das Platindoppelsalz bildet einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, dessen Platingehalt der Formel

$$2(C_{13}H_{12}N_2 . HCl) . PtCl_4$$

entspricht.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	24.43 pCt.	24.59 pCt.

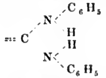
Des Vergleiches wegen stellte ich Methenyldiphenyldiamin nach der Methode Hofmann's[3]) dar. Durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin bei 190° wurde so eine Basis gewonnen, die alle von Hofmann angegebenen Eigenschaften des Methenyldiphenyldiamins besass. Aus Alkohol angeschossen schmolz die schuppig krystallinische, gelbliche Substanz bei 127°. Durch sehr häufiges Umkrystalli-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 119.
[2]) Comptes rendus 1858, Bd. 47, 353.
[3]) Comptes rendus 1858, Bd. 47, S. 352.

siren aus Weingeist und Ligroin konnte zwar die gelbliche Farbe nicht beseitigt, der Schmelzpunkt aber bis auf 133° gehoben werden. Wurde die Basis dagegen der Destillation unterworfen, so erstarrte das Uebergegangene langstrahlig-krystallinisch und schoss aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln an. Es war nun kein Unterschied von der aus Cyanphenyl und Anilin erhaltenen Verbindung mehr wahrzunehmen. Zwei Präparate von der einen und anderen Abstammung schmolzen, am gleichen Thermometer befestigt, genau in demselben Moment bei 135°. Beim Erhitzen des Methenyldiphenyldiamins, ob nach der Methode von Hofmann oder aus Cyanphenyl und Anilin dargestellt, verbreitet sich der durchdringende Geruch des Cyanphenyls. Derselbe tritt schon beim Sieden der alkoholischen Lösungen auf. Wahrscheinlich findet bei der Destillation ein theilweiser Zerfall in Cyanphenyl und Anilin statt.

Als Methenyldiphenyldiamin (aus Cyanphenyl und Anilin gewonnen) längere Zeit unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und dann abdestillirt wurde, konnten in den zuerst übergegangenen Antheilen leicht kleine Mengen von Anilin und Benzonitril nachgewiesen werden; bei Weitem die Hauptmasse war indessen unverändert geblieben. Das Anilin wurde durch die gewöhnlichen Reactionen, Benzonitril durch den Geruch und die Ueberführung in Benzoësäure erkannt. Offenbar hatte sich ein kleiner Theil des zunächst gebildeten Isocyanphenyls in Benzonitril verwandelt und sich so der Rückwandlung in Methenyldiphenyldiamin entzogen.

So lange ich die von mir gewonnene Basis für verschieden vom Methenyldiphenyldiamin hielt, glaubte ich ihre Bildung aus Cyanphenyl und Anilin auf eine analoge Reaction zurückführen zu sollen wie die Addition von Anilin am Phenylcyanat (Diphenylharnstoff) oder an Phenylsenföl (Diphenylsulfoharnstoff). Die Basis würde alsdann als Diphenylharnstoff minus Sauerstoff erscheinen:



Eine Verbindung von dieser Formel sollte aber unter Aufnahme von Schwefel in Diphenylsulfoharnstoff übergehen. Zahlreich variirte in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben indessen ein negatives Resultat; stets wurde die ursprüngliche, bei 135° schmelzende Substanz schwefelfrei [1]) wiedergewonnen.

[1]) Zur Prüfung auf Schwefel bediene ich mich der von Bunsen (Ann. Ch. u. Ph. 138, S. 266), dann von Schönn (Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 664) angegebenen Methode (Erhitzen mit Natrium, Nachweis des Natriumsulfids durch Nitro-

Da die Structur des Methenyldiphenyldiamins:

$$C_6H_5 . N{=}C\begin{cases} H \\ N\begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases}\end{cases}$$

wohl als feststehend angenommen werden muss, beruht seine Bildung aus Cyanphenyl (analog der Bildung von Phenylsenföl durch Addition von Schwefel an Cyanphenyl) auf einer Sättigung der beiden Kohlenstoffvalenzen der Isocyangruppe durch H und den Rest

$$N\begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases}$$

des Anilins:

$$\underset{\text{Cyanphenyl.}}{C_6H_5 . N{=}C{=}} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5 . NH_2} = \underset{\text{Methenyldiphenyldiamin.}}{C_6H_5 . N{=}C\begin{cases} H \\ N\begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases}\end{cases}}$$

Ueber die Ausbeute an Methenyldiphenyldiamin aus Cyanphenyl und Anilin kann ich keine bestimmte Angaben machen. Zu den Versuchen diente nach der gewöhnlichen Methode dargestelltes, durch Destillation gereinigtes Cyanphenyl, welches noch viel Anilin enthielt. Aus je 10 Grm. der Mischung wurde 1 Grm. völlig reiner Basis gewonnen.

Methenyldiphenyldiamin aus Ameisensäure und Anilin.

Bekanntlich hat Hofmann[1]) gezeigt, dass das Methenyldiphenyldiamin auch aus Phenylformamid und Anilin bei Gegenwart von Phosphortrichlorür entsteht. Versuche, die ich in anderer Absicht anstellte, ergaben, dass Methenyldiphenyldiamin schon beim blossen Erhitzen von Ameisensäure und Anilin sich bildet. Wird eine Mischung beider Körper zunächst zur Austreibung des Wassers, dann, um die Reaction zu vollenden, einige Zeit unter Rückfluss erhitzt, so resultiren bei der Destillation zunächst Flüssigkeiten, die intensiv nach Isocyanphenyl riechen; von 250° ab geht eine braune, dickflüssige Masse über, die rasch krystallinisch erstarrt und schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol prächtige, lange, farblose Nadeln von Methenyldiphenyldiamin liefert. Die so erhaltene Basis hatte alle Eigenschaften der aus Cyanphenyl und Anilin dargestellten Verbindung. Der Schmelzpunkt wurde zu 135° gefunden. Das krystallinische Platindoppelsalz enthielt 24.56 pCt. Platin, die Formel

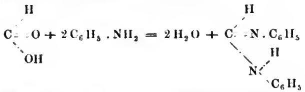
prussidnatrium); da diese Methode nicht in die Lehrbücher übergegangen ist, erlaube ich mir auf sie aufmerksam zu machen. Es hat mir dieselbe bei keinem schwefelhaltigen organischen Körper versagt, auch nicht bei flüchtigen Substanzen wie Allyl- und Aethylsenföl, Schwefeläthyl u. s. w.

[1]) Ber. der k. Akademie zu Berlin 1865, S. 658.

$$2\,(C_{13}H_{12}N_2\,.\,HCl)\,.\,Pt\,.\,Cl_4$$

verlangt 24.59 pCt.

Die Reaction findet, abgesehen von der Bildung von Zwischenprodukten, ihren Ausdruck in der Gleichung:

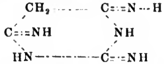


Ameisensäure. Anilin. Methenyldiphenyldiamin.

Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn M. Nencki: „Untersuchungen über die Guanamine“ [1]).

Anschliessend, namentlich an die zuletzt mitgetheilte Beobachtung erlaube ich mir eine neue Interpretation der von Nencki entdeckten und so eingehend untersuchten Verbindungen vorzuschlagen, eine Interpretation, die, wie ich glaube, den Vorzug hat die Entstehungs- und Umsetzungsverhältnisse der Guanamine einfacher und ohne Annahme intramolecularer Atomverschiebungen zu erklären. Ueberdies würde dann die Bildungsweise dieser Verbindungen nicht mehr, wie Nencki [2]) selbst hervorhebt, ohne Analogon sein.

Nencki nimmt an, dass beim Erhitzen des essigsauren Guanidins auf 230° „ein Molekül Essigsäure in CO_2, CH_2 und H_2 zerfalle, die beiden Wasserstoffatome dienen zur Ueberführung zweier Amidogruppen in Ammoniak, das gleichzeitig auftretende Methylen tritt in das Molekül der Basis selbst ein“. Dem entstehenden Acetoguanamin gab Nencki die Formel:



Es würde also das der Essigsäure entstammende Methylen mit 2 Kohlenstoffatomen des Guanidins in Verbindung getreten sein.

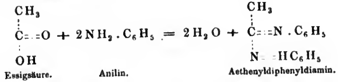
Dagegen glaube ich, dass die Guanamine den zahlreichen von Hofmann [3]) entdeckten Basen entsprechen, welche bei Einwirkung von primären Aminen auf Säuren durch Wasserentziehung entstehen. Fasst man diese Reaction allgemein, so würde dieselbe in einer Ersetzung des Sauerstoffs des Carboxyls durch =NR, des Hydroxyls

[1]) Diese Ber. IX, 228 u. ff.

[2]) Diese Ber. VII, 1593.

[3]) Ber. der k. Akademie der Wissensch. Berlin 1865, S. 649.

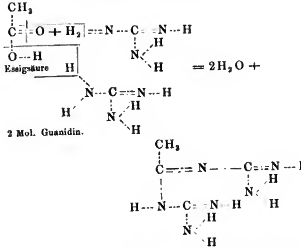
durch $\cdots\langle^{H}_{R}$ beruhen, wobei R der von NH_2 befreite Rest eines primären Amins bedeutet z. B.



Wird für R der, im Guanidin mit NH_2 verbundene Rest

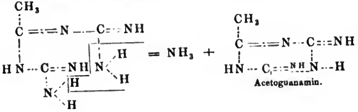


gesetzt, so würde die Einwirkung der Essigsäure auf Guanidin darzustellen sein durch die Gleichung:



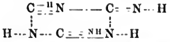
[I]

Durch Austritt von einem Molekül NH_3 (analog wie bei der Biuretbildung u. s. w.) würde aus dem zunächst entstehenden Reactionsprodukt das Acetoguanamin Nencki's sich bilden:



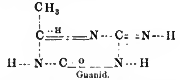
[II]

Wie das Acetoguanamin das Radical Aethenyl $\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ C\equiv \end{matrix}$ enthält, findet sich im **Formoguanamin** der Rest Methenyl $C\equiv^{H}$. Die Bildung dieser Base, durch Erhitzen von ameisensaurem Guanidin, entspricht der oben erwähnten Entstehungsweise des Methenyldiphenyldiamins durch Erhitzen von Anilin mit Ameisensäure. Das Formoguanamin erhält die Formel:



Die Homologie des Aceto- und Formoguanamins lässt sich nicht verkennen, während die Nencki'schen Formeln das Formoguanamin gar nicht als ein Homologes des Acetoguanamins erscheinen lassen, in dem Sinne, wie Ameisensäure und Essigsäure mit einander homolog sind.

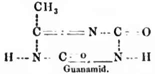
Durch Einwirkung von Kaliumhydrat entsteht unter Ammoniakaustritt aus dem Acetoguanamin das **Guanid** $C_4 H_6 N_4 O$. Beruht der Process, wie Nencki annimmt und wie es, zahlreichen Analogien zu Folge, auch am wahrscheinlichsten ist auf der Ersetzung eines an ein Kohlenstoffatom gebundenen NH-Restes durch O, so käme dem Guanid z. B. folgende Formel[1]) zu:



Guanid.

Wird eine zweite, in gleicher Art gebundene NH-Gruppe durch O ersetzt, so ensteht nach Nencki das **Guanamid** $C_4 H_5 N_3 O_2$ (Einwirkung concentrirter Schwefelsäure).

Nach der gegebenen Interpretation erhält das Guanamid die Formel:



Guanamid.

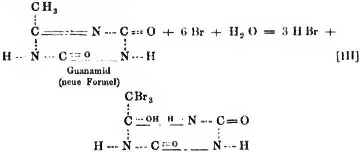
Die von mir für das Guanamid vorgeschlagene Formel lässt dasselbe als Biuret erscheinen, in welchem 3 Wasserstoffatome durch den dreiwerthigen Rest Aethenyl $\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ C\equiv \end{matrix}$ vertreten sind. Vielleicht wird

[1]) Unter der gemachten Annahme sind natürlich zwei Guanide, dagegen nur ein Guanamid möglich.

sich die Verbindung, des Aethenylbiuret darstellen lassen durch Einwirkung von Essigsäure auf Biuret bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels.

Das Guanamid liefert bei der Oxydation Cyanursäure. Auch diese Reaction wird durch die neue Formel einfacher erklärt als auch die Nencki'sche[1]), wenn man die von Nencki gebrauchte, und, durch die von ihm entdeckten Reactionen, sehr wahrscheinlich gemachte Formel der Cyanursäure anwendet.

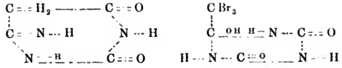
Ein wesentliches Argument für die vorgeschlagene Formulirung scheint mir die Einwirkung des Broms auf das Guanamid zu gewähren. Bei Annahme der neuen Guanamidformel verläuft die Reaction in ganz normaler Weise, die drei Wasserstoffatome des Aethenyls werden durch drei Bromatome substituirt und gleichzeitig wird ein Molecul Wasser aufgenommen, dessen Bestandtheile H und OH unter Uebergang der doppelten Kohlenstoffstickstoffbindung in eine einfache, sich an N und C anlagern.



Guanamid (neue Formel) [III]

Tribromguanamidin.

Es ist hervorzuheben, dass Nencki dieselbe Formel seinem Tribromguanamidin beilegt und dieselbe durch den leichten Zerfall der Verbindung in Bromoform und Cyanursäure begründet. Aber während aus der neuen Guanamidformel sich die Bildung des Bromderivates in ungezwungener, zahlreiche Analogien darbietender Weise ergiebt, muss Nencki bei dieser Reaction sehr wesentliche Atomverschiebungen im Molekül eintreten lassen. Es zeigt dies ein einfacher Vergleich der von Nencki für Guanamid und für Tribromguanamidin gegebenen Formeln:



Guanamid (nach Nencki). Tribromguanamidin.

[1]) Diese Ber. IX, 246.

Man könnte vielleicht gegen die vorgeschlagene Interpretation der Guanaminbildung einwenden, dass dieselbe die Einwirkung von einem Molekül Essigsäure auf zwei Moleküle Guanidin vorausgesetzt (Gleichung I), während Nencki bei seinen Versuchen Essigsäure-Guanidin, aus gleichen Molekülen bestehend, anwandte.

Nencki[1]) selbst hat aber gezeigt, dass schon weit unter der Reactionstemperatur (unter 200°) das essigsaure Guanidin sich theilweise, unter Bildung von Essigsäure dissociirt, so dass jedenfalls in der reagirenden Masse freies Guanidin angenommen werden darf.

Sodann führt Nencki als Reactionsprodukte CO_2 und essigsaures Ammon an, während nach den oben gegebenen Gleichungen I und II neben Acetoguanamin nur 2 Mol. H_2O und 1 Mol. NH_3 auftreten. Es beruht, wie mir scheint, die Bildung von Kohlensäure und Ammonacetat auf einer secundären Reaction, die selbstverständlich ist, wenn man bedenkt wie leicht die Guanidine unter Wasseraufnahme namentlich bei Gegenwart von Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen[2]). Durch die Bildung von Acetoguanamin sind, nach unserer Interpretation (Gleichung I), aus zwei Moleküle Guanidin 2 Mol. H_2O entstanden, deren Einwirkung auf ein drittes Guanidinmolekül durch die in der reagirenden Masse vorhandene Essigsäure erleichtert wird.

$$\underset{\text{Guanidin.}}{C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}} + 2\,H_2O = CO_2 + 3\,NH_3 \qquad [IV]$$

Zieht man die in den Gleichungen I, II u. IV enthaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass, abgesehen von den Zwischenprodukten 3 Moleküle essigsaures Guanidin sich schliesslich unter Bildung von 1 Mol. Acetoguanamin, 4 Mol. NH_3, 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. CO_2 zersetzt haben. Es stimmt dieses Resultat vollständig mit der von Nencki gegebenen empirischen Gleichung seiner Reaction:

$$3\,\underset{\text{(essigsaures Guanidin)}}{(CN_3H_5 \,.\, C_2H_4O_2)} = \underset{\text{Acetoguanamin}}{C_4H_7N_5} + \underset{\text{(essigsaures Ammon).}}{2\,(C_2H_4O_2 \,.\, NH_3)} + CO_2 + 2\,NH_3$$

Bei der Genauigkeit die Nencki auf das Studium seiner Reaction, auch in Bezug auf deren Nebenprodukte, verwandt hat, glaube ich diese Uebereinstimmung, zu Gunsten der von mir vorgeschlagenen Interpretation, besonders betonen zu sollen.

---

[1]) Diese Ber. VII, 1591.

[2]) Das Guanidin par excellence verwandelt sich bekanntlich, wenn Säuren zugegen sind, unter Wasseraufnahme und Ammoniakaustritt, sehr leicht zunächst in Harnstoff, der dann bei höherer Temperatur weiter in CO_2 und NH_3 übergeht.

Abgesehen von der verschiedenen Auffassung der Constitution der Guanamine und ihrer Derivate, liegt also ein wesentlicher Unterschied der beiden Erklärungsweisen der Nencki'schen Reaction darin, dass Nencki die auftretende Kohlensäure, durch eine bei 230° stattfindende Spaltung aus der Essigsäure entstehen lässt, während ich, wie ich glaube mit mehr Recht ihre Bildung auf die Einwirkung des Wassers auf Guanidin zurückführe.

Auch das Auftreten von Kohlenoxyd [1]) bei der Bildung des Formguanamins ist leicht erklärlich. Es würde die Reaction analog der Einwirkung der Essigsäure auf Guanidin verlaufen und das gebildete ameisensaure Ammonium sich zunächst in Formamid und Wasser dann weiter in Kohlenoxyd und Ammonium zersetzen.

Die Richtigkeit der entwickelten Interpretation des Nencki'schen Processes vorausgesetzt, dürfte sich die Ausbeute an Guanaminen wesentlich steigern, wenn bei der Reaction ein wasserentziehendes Mittel zugegen ist und nur ein Molekül Säure auf zwei Moleküle Guanadin einwirkt.

Universitätslaboratorium Zürich, März 1876.

---

128. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 20. März; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf secundäre Amine hat man bisher nur bei solchen Körpern Nitrosoderivate erhalten, bei denen der basische Charakter präponderirt. Derartige Nitrosoverbindungen enthalten stets die NO-Gruppe am Stickstoff und bilden sich nach etwa folgendem Schema:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle NH + HNO_2 = H_2O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle N-NO.$$

Es schien mir nun von Interesse, auch solche Körper derselben Reaction zu unterwerfen, bei denen der basische Charakter durch den Eintritt saurer Radikale zurückgedrängt ist, wie z. B. beim Acetanilid.

Lässt man auf eine gut abgekühlte Lösung von Acetanilid in Eisessig so lange einen Strom von salpetriger Säure einwirken, bis die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün geworden, so erhält man beim Eingiessen der Lösung in Wasser einen schwach gelb

---

[1]) Nencki, diese Ber. IX, 229.

gefärbten Niederschlag, der die Zusammensetzung und Eigenschaften des Nitrosoacetanilids besitzt.

Die Reaction verläuft fast quantitativ. Man erhält den Körper, der sich wegen äusserst leichter Zersetzlichkeit nicht umkrystallisiren lässt, zur Analyse rein, wenn man ihn mehrere Male in kaltem Eisessig löst und mit Wasser wieder ausfällt, dann abpresst und im Vacuum trocknet.

Der so gereinigte Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	58.33	I. 58.8 pCt.	II. 58.7
H	4.87	4.77	4.79
N	17.07	16.8	

Das Nitrosoacetanilid oder nach Witt'scher Nomenclatur „Acetylphenylnitrosamin" bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \!\!> NH + HNO_2 = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \!\!> N - NO.$$

Der Körper zeichnet sich durch ungemeine Unbeständigkeit aus. Er lässt sich selbst über Schwefelsäure nicht längere Zeit aufbewahren, indem alsbald Zersetzung eintritt unter Entwicklung von salpetriger Säure.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt er zuerst und zersetzt sich dann plötzlich zu einer schmierigen Masse. Er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, kann jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Löst man den Körper in Aether oder Alkohol, so krystallisirt er zuerst aus, verwandelt sich jedoch alsbald in eine schwarze Masse, die stark nach Eisessig und Nitrophenol riecht. Dagegen gelingt es leicht, den Körper in hübschen Nadeln zu erhalten, wenn man seine ätherische Lösung auf dem Uhrglase rasch verdunsten lässt.

Beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure giebt das Nitrosoacetanilid die Liebermann'schen Farbenerscheinungen in prachtvoller Weise.

Beim Erhitzen auf Platinblech verpufft der Körper ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt er bei 40—41°, ist jedoch schon bei circa 46° vollständig zersetzt. Noch will ich bemerken, dass der Staub des Nitrosoacetanilids die Schleimhäute der Nase empfindlich zum Niesen reizt.

Bei der Reduction mit den verschiedensten Reagenzien gelang es mir nie etwas anderes zu erhalten, als regenerirtes Acetanilid. Schon in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wird die Nitrosogruppe abgespalten. Ebensowenig gelang die Reduction in Eisessiglösung mit Zinkstaub. Der gebildete Körper schmolz nach dem Um-

krystallisiren aus Wasser stets bei 112—113° und gab bei der Analyse die für Acetanilid stimmenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.1	71.3
H	6.6	6.8

In seinem Verhalten gegen salpetrige Säure schliesst sich also das Acetanilid den übrigen secundären Aminen von ausgesprochenem basischen Charakter an, und es scheint die mehr oder weniger stark ausgeprägte Basicität auf die Beständigkeit der aus secundären Aminen entstehenden Nitrosamine von Einfluss zu sein.

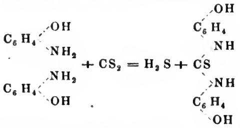
Ich beabsichtige noch das Verhalten einiger anderer substituirter Säureamide gegen salpetrige Säure zu studiren.

129. J. Dünner: Ueber das Produkt der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Orthoamidophenol.

(Eingegangen am 20. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hydroxylirte Harnstoffe, ebensolche Schwefelharnstoffe, Cyanate, Senföle, Guanidine u. s. w. der aromatischen Reihe sind noch nicht dargestellt worden, obschon die Reactionsverhältnisse und Eigenschaften dieser Körper manches Interesse bieten dürften.

Durch die HH. Merz und Weith veranlasst, habe ich zunächst die Darstellung desjenigen Schwefelharnstoffs versucht, welcher nach Analogien zu schliessen bei der Wechselwirkung von Amidophenol und Schwefelkohlenstoff entstehen sollte.



Da die Isolirung des leicht veränderlichen Orthoamidophenols mühsam ist, so habe ich nur dessen Chlorhydrat in weingeistiger Lösung durch die gerade nöthige Menge von Kalihydrat zerlegt, worauf überschüssiger Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt und die Mischung in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt wurde; durch den Apparat ging ein langsamer Strom von Wasserstoff. Bald erschien reichlich Schwefelwasserstoff, das Erhitzen wurde ein paar Tage resp. solange fortgesetzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. In-

zwischen war reichlich von einer gelblichgrauen, nadelig-krystallinischen Substanz entstanden, welche meistentheils als Kruste auf dem Boden des Kolbens aufsass. Beim Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit hinterblieb noch weitere solche Reactionsmasse.

Die derart gewonnene Substanz löst sich leicht in Aether, Eisessig, nur mässig in Weingeist, ziemlich schwer in siedendem und kaum in kaltem Wasser. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus vielem siedenden Wasser in hübschen, breiten, kaum noch gelblichen Nadeln erhalten. Die Substanz schmilzt bei 196°, verkohlt bei stärkerem Erhitzen, mit Wasserdämpfen geht sie nicht über.

Merkwürdiger Weise führte die Analyse zweier Präparate zur Formel nicht des erwarteten Schwefelharnstoffs, sondern eines Oxyphenylsenföls: C_7H_5NSO

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff . . .	55.2	55.90	55.63
Wasserstoff . . .	3.23	3.35	3.31
Schwefel	21.31	20.82	21.19.

Hiernach sollten das Amidophenol und der Schwefelkohlenstoff im Sinne der folgenden Gleichung reagirt haben:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + CS_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\N \equiv C \equiv S\end{cases} + H_2S.$$

Die Eigenschaften der erlangten Substanz sind indessen nicht diejenigen eines Senföls. Sie löst sich zwar leicht in Ammoniak, krystallisirt indessen wieder unverändert heraus; setzt man zur ammoniakalischen Lösung Silbersolution, so fallen reichlich weisse Flocken heraus, aber auch beim Kochen erfolgt keine Schwärzung resp. Bildung von Schwefelsilber. Siedendes Anilin zersetzt den Körper unter Bildung von Schwefelwasserstoff, ebenso wird er gegen 170° durch Salzsäure zersetzt, wobei Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und das Chlorhydrat des Amidophenols entstehen.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, dass der hier erwähnte Körper ein polymerisirtes und dadurch in der Reactionsfähigkeit beeinträchtigtes Oxyphenylsenföl sei. Durch Verhältnisse genöthigt, bin ich indessen leider verhindert, diese Muthmaassung experimentell begründen zu können.

Die Arbeit über die Eingangs erwähnten Derivate der Amidooxykohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe soll anderseitig fortgesetzt werden, und wird daher gebeten, dieses Gebiet als vorbehalten zu erachten. M. u. W.

130. Watson Smith: Ueber ein bequemes Verfahren zur Erlangung condensirter Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wie ich früher[1]) erwähnt habe, spaltet das Naphtalin, wenn man es durch eine glühende Röhre leitet, Wasserstoff ab und verwandelt sich in einen condensirten Kohlenwasserstoff, den ich Isodinaphtyl genannt habe und welcher zum Naphtalin in demselben Verhältnisse steht wie das Diphenyl zum Benzol.

$$C_6H_6 \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{matrix} ; \qquad C_{10}H_8 \quad \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ \vdots \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$$

Die Ausbeute an Isodinaphtyl ist indessen keine sehr ergiebige, so dass die Beschaffung von grösseren Mengen an diesem Material ziemlich mühsam war. Nach einem Vorschlag des Herrn Prof. Merz habe ich mein früheres Verfahren so abgeändert, dass Naphtalindampf nicht für sich allein sondern zusammen mit flüchtigen und leicht reducirbaren Metallchloriden durch ein lebhaft glühendes Glasrohr geleitet wurde. Es liess sich derart erwarten, dass die Chloride in den Condensationsprocess des Naphtalins eingreifen und so ausser Salzsäure reichliche Mengen von Isodinaphtyl entstehen würden.

Dies ist nun in der That der Fall. Eine Mischung von Naphtalin- und Antimontrichloriddampf, welche durch ein glühendes und mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr streicht, entwickelt reichliche Mengen von Salzsäure, das Destillat hinterliess bei erneuter Destillation, abgesehen vom metallischen Antimon, einen beträchtlichen Rückstand, der erst bei sehr hoher Temperatur versiedete und durchaus diejenigen Eigenschaften zeigte, welche ich schon früher am rohen Isodinaphtyl beobachtet hatte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, Eisessig u. s. w. wurde das Isodinaphtyl ganz rein und in den characteristischen dünnen, hier ganz ungefärbten Tafeln erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 186—187°, denselben Schmelzpunkt zeigte am gleichen Thermometer auch das früher von mir dargestellte Isodinaphtyl.

Die Analyse des jetzt erlangten Isodinaphtyls ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{20}H_{14}$
Kohlenstoff	93.97	94.48
Wasserstoff	5.50	5.52

Hält man die gemachten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass Naphtalin und dreifach Chlorantimon wechselwirken wie folgt:

$$6C_{10}H_8 + 2SbCl_3 = Sb_2 + 6HCl + 3 \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ \vdots \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$$

[1]) Chem. News 22, 296; diese Ber. IV, 888.

Die Ausbeute an Isodinaphtyl war, wenn die von der Theorie angedeuteten Mengen genommen wurden, eine recht erfreuliche, so dass der einlässlichen Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs nun kein weiteres Hinderniss mehr im Wege steht.

Es sei ferner erwähnt, dass das Zinntetrachlorid c. p. noch leichter auf das Naphtalin einwirkt wie das Trichlorid des Antimons, dabei bilden sich sehr viel Chlorwasserstoff, Zinndichlorid und metallisches Zinn, Isodinaphtyl aber zudem, wie es scheint, auch stets gechlorte Produkte.

Wie das Isodinaphtyl so entstehen bei Anwendung von flüchtigen Metallchloriden auch andere Kohlenwasserstoffe um vieles leichter. Derart habe ich aus Benzol bei Anwendung namentlich von Zinntetrachlorid in kurzer Zeit sehr reichliche Mengen von Diphenyl erhalten.

Es ist meine Absicht die hier berührten Reactionsverhältnisse weiter zu verfolgen, dann auch das Isodinaphtyl einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen und hoffe ich, hierüber später ausführlich berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1876.

---

131. F. A. Flückiger: Ueber Carvol.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Völckel hat 1840 gezeigt, dass das Kümmelöl aus einem Kohlenwasserstoffe und einem sauerstoffhaltigen Antheile besteht, welcher letztere, von Berzelius[1]) Carvol benannt, 1841 von Schweizer genauer untersucht worden ist. Er fand, dass dasselbe durch Behandlung mit Aetzkali, mit glasiger Phosphorsäure oder mit Jod in auffallender Weise verändert, namentlich in Kali löslich wird und sehr scharfen Geschmack annimmt, weshalb Schweizer dieses Produkt als Carvacrol bezeichnete. Nachdem Claus 1842 durch Kochen von Campher mit Jod das Champhokreosot dargestellt, erkannte Schweizer sofort dessen Uebereinstimmung mit Carvacrol; 1844 erhielt er dasselbe auch durch die gleiche Behandlung des Oeles von *Thuja occidentalis* und in neuerer Zeit haben sich die Wege zur Gewinnung dieses jetzt gewöhnlich als Oxycymol, passender wohl Oxycymēn, betrachteten Körpers weiter zu vermehren begonnen. So erhielt es Pott z. B. durch Schmelzen des cymēnsulfonsauren Kaliums mit Kalihydrat; das hierbei verwendete Cymēn war mit Phos-

---

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie 1843. 322. Die übrige Literatur in Gmelin's Handb. der organ. Chemie IV, 371—376.

phorsulfid aus Campher dargestellt [1]). H. Müller [2]) schmolz mit demselben Erfolge Natron mit cymënsulfonsaurem Natrium, indem er von dem Cymën (Cymol) des Oeles der Ajowanfrüchte (von *Ammi copticum* L = *Ptychotis Ajowan* und *Ptychotis coptica De Cand.*) ausging. Da nun überhaupt jedes beliebige der zahllosen ätherischen Oele $C^{10}H^{16}$ und noch viele, wenn nicht alle diejenigen, welche sich durch Zutritt von O oder OH^2 von jener Formel unterscheiden, bei geeigneter Behandlung Cymën liefern, ganz abgesehen von solchen Oelen, welche dasselbe schon von Hause aus enthalten, so fehlt es nicht an Material zur Gewinnung von Oxycymën (Carvacrol). Nach den ausführlichen Arbeiten der letzten Jahre über das Cymën darf wohl die chemisch Identität desselben bei verschiedenster Abstammung angenommen werden; der optischen Beschaffenheit dieses Oeles scheint jedoch nur von Schiff und Guareschi Aufmerksamkeit geschenkt worden zu sein [3]). Es bleibt zu beweisen übrig, ob Cymën aus andern Quellen dasselbe Rotationsvermögen besitzt wie z. B. das aus Cyminnmöl von Guareschi dargestellte. Dem künstlich, sei es synthetisch, sei es durch Reduction von $C^{10}H^{16}$, $C^{10}H^{16}O$ oder $C^{10}H^{18}O$ erzeugten Cymën wird jene Eigenschaft wohl durchweg abgehen.

Während also die optischen Verhältnisse des Cymëns je nach seiner Abstammung wohl noch weitere Unterschiede erwarten lassen, ist vermuthlich das Oxycymën immer optisch unwirksam. So habe ich wenigstens das aus Kümmelöl gewonnene „Carvacrol" nicht drehend gefunden.

Das Oxycymën hat durch die Arbeiten von Kekulé und Fleischer [4]) sowohl als diejenige von Bechler [5]) ein erhöhtes Interesse gewonnen. Ich gestatte mir weiter meinerseits nur darauf hinzuweisen, dass es im Gegensatze zu Carvol durch weingeistiges Eisenchlorid dauernd grün gefärbt wird, auffallend lichtbrechend wirkt und sich äusserlich sogar dadurch schon vom Carvol unterscheidet, dass es weit weniger in Kork eindringt und ihm beim Reiben am Glashalse kaum jene Eigenschaft des Knirschens ertheilt wie das Carvol und andere dünnflüssige, ätherische Oele. Bei der Darstellung des Oxycymëns aus Carvol vermittelst Phosphorsäure wurde übrigens in meinem Laboratorium nicht eine explosionsartige, ja nicht einmal eine heftige Einwirkung wahrgenommen.

Das Carvol ist meines Wissens das einzige Oel, welches sich, nach Varrentrapp's merkwürdiger Wahrnehmung (1849), direct mit

[1]) Diese Berichte II, 121.
[2]) Ebendaselbst 130.
[3]) Ann. der Chemie und Pharm. 171 (1874) 147.
[4]) Diese Berichte VI, 1087.
[5]) Journ. für prakt. Chemie 8 (1874) 170.

SH^2 zu verbinden im Stande ist. Ich habe mich hauptsächlich dieser Eigenschaft bedient, um zu prüfen, ob das Carvol in der Natur auch so wenig verbreitet ist, wie der zugehörige Kohlenwasserstoff, das Cymēn oder Cymol. Selbst kleinere Mengen Carvol lassen sich direct nachweisen, wenn man Varrentrapp's Verfahren etwas abändert. Ich ziehe vor, das zu prüfende Oel mit $\frac{1}{4}$ Volum Weingeist (0.830 spec. Gew.) verdünnt mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Gibt man hierauf nur wenig concentrirtes Ammoniak, oder besser mit Ammoniak gesättigten, absoluten Alkohol zu dem Gemenge, so erstarrt es zu einem Krystallbrei von Schwefelwasserstoffcarvol $(C^{10}H^{14}O)^2SH^2$ oder $C^{20}H^{30}O^2S$. Man hat nicht nöthig, sich zur Darstellung dieser Verbindung erst reines Carvol zu bereiten; ich erhielt dieselbe eben so gut aus dem rohen und dem rectificirten, käuflichen Kümmelöle. Wenn die Krystalle sich nicht augenblicklich oder nach einer Stunde abscheiden, so erfolgt dieses doch sehr bald, wenn man nochmals einige Blasen Schwefelwasserstoff einleitet. Die Krystalle lassen sich mit kaltem Weingeist gut abwaschen und bieten nach weiterer Reinigung durch Umkrystallisiren zuletzt weder Geruch noch Geschmak dar. Durch wenig weingeistiges Natron kann man sie in gelinder Wärme zersetzen und durch Verdünnung mit heisssem Wasser reines Carvol abscheiden.

Das Carvol des Kümmelöles dreht die Polarisationsebene stark nach rechts[1]) in einer 25 Millimeter langen Säule beobachtete ich im Wild'schen Polaristrobometer, bei Natriumlicht, eine Ablenkung von nicht weniger als 15°.6.

Auf diese Beobachtungen stützte ich mich zunächst, um Bolley's Andeutung[2]) bezüglich des Vorkommens von Carvol im Curcumaöle einer Prüfung zu unterwerfen. Derselbe führt darüber Folgendes an: „Bei der Destillation bemerkt man die ersten Tropfen schon bei 130—135°. Grössere Mengen des flüchtigen Körpers gehen zwischen 220 und 250° über. Bei 250° kocht es; wenige Grade über 250° tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Geht man mit der Erwärmung nicht über 230 bis 245°, so bleibt ein zäher, bräunlicher, terpentinartiger Körper von scharfem Geruche zurück. Der zwischen 230 und 250° aufgefangene Theil des Oeles wurde einer Analyse unterworfen. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
C	79.38	79.51	79.4
H	9.92	9.77	9.9
O			10.7.

[1]) Der Kohlenwasserstoff des Kümmelöles, das Carvēn, dreht noch weit stärker, nämlich unter obigen Umständen um 26°.8 und dürfte wohl eine der am stärksten rechtsdrehenden Flüssigkeiten sein.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 103, (1868) 475.

„Die Formel $C^{10}H^{14}O$ erfordert:

C	80.000
H	9.033
O	10.666

Um die Annahme zu begründen, das untersuchte Oel sei isomer mit dem Carvol, dürfte vielleicht sein Verhalten gegen weingeistige Lösung von Schwefelammonium angeführt werden. . . . Ich brachte eine kleinere, mir noch zu Gebote stehende Menge des Curcumaöles mit derselben Lösung zusammen und erhielt bald einen ganz ähnlichen, starren, krystallinischen Körper."

Durch Destillation mit Wasser gewann ich 1 pCt. schön gelbes, nicht fluorescirendes Oel aus der Curcuma, welches jedoch erst zwanzig Grade höher als das Carvol in lebhaftes Kochen gerieth und das Quecksilber sehr bald weit über 320° trieb. Vier verschiedene, getrennt aufgefangene Antheile zeigten schwach steigendes Drehungsvermögen, nämlich Ablenkungen von 4°.5 bis 6° nach rechts; Siedepunkt und Rotation des Curcumaöles stimmen also nicht überein mit Kümmelcarvol. Dasselbe gilt auch von dem Verhalten zu Schwefelwasserstoff; keiner der vier Antheile, noch das rohe Oel selbst, lieferten mir die Krystalle $C^{20}H^{30}O^{2}S$.

Bolley's Krystalle dürften Schwefelammonium gewesen sein, dessen Bildung bei dem von mir erwähnten Verfahren leichter vermieden wird. Bei einiger Uebung lernt man Krystalle von Schwefelammonium und von Schwefelwasserstoff-Carvol auch ohne nähere Untersuchung bald unterscheiden. Ich halte mich also für berechtigt anzunehmen, dass im Curcumaöle nicht Carvol vorhanden ist.

Es lag mir besonders nahe, zweitens auch das Myrrhenöl zu vergleichen, welchem nach Rinkoldt's Analysen [1] (1845) die Formel des Carvols $C^{10}C^{14}O$ zukäme. Ich fand das von mir selbst dargestellte Oel guter Myrrhe unter den schon erwähnten Umständen 15° links drehend und erhielt keine krystallisirte Schwefelwasserstoffverbindung. Aber auch die Elementaranalyse spricht nicht für Carvol. Hr. Buri fand in meinem rohen Oele C = 84.70, H = 9.98 pCt. und in dem bei 262 bis 263° übergehenden Hauptantheile C = 84.70 und H = 10.26. Die Formel $C^{22}H^{32}O$ würde verlangen:

C	84.62
H	10.25
O	5.13.

Oele von der Zusammensetzung $C^{10}H^{14}O$ sind mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit ferner nachgewiesen in Muscatnussöle [2]) und Eucalyptusöl [3]). Schon Gladstone hat ge-

[1]) Archiv der Pharm. 91 (1845), 11.
[2]) Gladstone, Journ. of the Chemical Soc. X (1872), 1 und folg.
[3]) Faust und Homeyer, diese Berichte VII, 1430.

zeigt, dass der betreffende Bestandtheil des erstern mit Schwefelwasserstoff keine Verbindung eingeht; ich kann dieses sowohl für das Oel der Muscatnuss als auch für Macisöl (beide selbst destillirt) bestätigen. Ebensowenig erhielt ich aus Eucalyptusöl Schwefelwasserstoffcarvol, doch benutzte ich zu diesem Versuche nur käufliches Oel.

Das Oel der Dillfrüchte (*Anethum graveolens*) lieferte hingegen Gladstone einen Antheil, der sich in jeder Hinsicht so verhielt wie das Carvol des Kümmelöles. Die chemische Identität beider Oele ist durch Nietzki [1]) vollkommen festgestellt worden. Bei dem Dillöle finde ich es ebenfalls unnöthig, das Carvol durch Rectification abzuscheiden; das rohe Oel gewährt schon eine reichliche Ausbeute von Krystallen $C^{20} H^{30} O^{2} S$. Auch in optischer Hinsicht scheint das Carvol aus Dillöl mit dem des Kümmels übereinzustimmen, wenigstens ist dieses der Fall bei Dillöl und Kümmelöl. Ersteres fand ich bei 25^{mm} Säulenlänge 20^{0} rechts drehend und Kümmelöl 19^{0}, also so nahe übereinkommend, als man von Gemengen nur irgend erwarten darf. Im Geruche gehen diese beiden Oele nicht weiter auseinander, als z. B. manche Sorten Terpentinöl oder etwa Citronenöl und Limonenöl unter sich.

Gladstone hat auch Carvol abgeschieden aus dem Oele der in England und Amerika unter dem Namen Spearmint verbreiteten *Mentha viridis*, dasselbe aber als Menthol bezeichnet, eine Benennung, welche im Hinblicke auf Oppenheim's Menthol (1861) unstatthaft ist.

Der deutsche Jahresbericht der Chemie für 1872, S. 816 übersetzt irrigerweise Spearmint mit Pfeffermünze; *Mentha viridis* und *Mentha piperita* erzeugen aber durchaus verschiedene Oele [2]). Pfefferminzöl enthält kein Carvol, wenigstens ist es mir bei der Prüfung mehrerer Proben desselben nicht gelungen, Krystalle des Schwefelwasserstoff-Carvols daraus zu erhalten. Wohl aber stimmt das deutsche Krauseminzöl überein mit dem Speerminzöl (Spearmint), obgleich die Krauseminze des Continents wahrscheinlich eine Form der *Mentha aquatica L* ist, die englische Speerminze *Mentha viridis* hingegen von *Mentha silvestris L* abzustammen scheint. Da in England gegenwärtig Krauseminzöl aus Deutschland als Spearmintöl verkauft wird, so ist es nicht unmöglich, dass Gladstone ersteres in Händen gehabt hat. Ich habe Krauseminzöl von Schimmel & Co. in Leipzig geprüft und $9^{0}.3$ links drehend gefunden. Behandelte ich dasselbe in oben

---

[1]) Archiv der Pharm. 204 (1874), 320.

[2]) Die Verschiedenheit des Krauseminzöles von dem Pfefferminzöle lässt sich bei nicht zu alten Oelen prächtig vorführen durch einen Tropfen Salpetersäure (1.2 bis 1.4 sp. G.), den man mit 10 bis 15 CC. Oel schüttelt, indem das Pfefferminzöl nach einigen Stunden blaue oder grüne Farbe und starke, kupferrothe Fluorescenz annimmt, Krauseminzöl aber dadurch nur geringe Veränderung erleidet.

angedeuteter Weise mit Schwefelwasserstoff, so entstanden in Kurzem die Krystalle $C^{20}H^{30}O^2S$; der davon abgegossene, in gelindester Wärme von Weingeist nnd Schwefelwasserstoff befreite Antheil, etwa 70 pCt. des rohen Oeles betragend, zeigte nun ein vermindertes Drehnngsvermögen, nämlich (immer bei 25 Millim. Säulenlänge beobachtet) nnr 7°.0 links. Dieser nicht auf Schwefelwasserstoff reagirende Theil setzt in der Kälte allmählig noch etwas jener Krystalle ab und fährt man fort, Schwefelwasserstoff durchzuleiten und gelegentlich etwas Ammoniak zuzugeben, so scheidet sich zuletzt dickflüssiges Oel ab, das nach dem Auswaschen zu jenem glasartigen Körper $C^{20}H^{30}S^3$ oder $(C^{10}H^{14}S)^2SH^2$ erstarrt, der von Varrentrapp aus Kümmelcarvol erhalten, im Gmelin[1]) als Hydrothionschwefelcarvol und im neuen Handwörterbuche, Artikel Carvum S. 446, als Thiocarvol aufgeführt ist. Diese so sehr schwefelreiche Verbindung zeigt anfangs einen angenehmen, würzigen Geruch, ist aber vollkommen rein ganz geruchlos. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zunächst ohne Bildung von Schwefelsäure heftig angegriffen, nicht aber das krystallisirte Schwefelwasserstoffcarvol $C^{20}H^{30}O^2S$. Aus der Lösung des immer nur amorphen Hydrothionschwefelcarvols in mässig concentrirter, kalter Salpetersäure fällt auf Zusatz von Wasser eine schön krystallisirende Säure heraus.

Da das Krauseminzöl links dreht, so muss das darin vorkommende Carvol bei aller chemischen Uebereinstimmung in physikalischer Hinsicht doch vom Carvol des Dills und des Kümmels abweichen. Ich hatte vermnthet, es drehe vielleicht um denselben Betrag wie Kümmelcarvol, nnr in entgegengesetztem Sinne, doch erscheint schon die Linksrotation des rohen Krauseminzöles nnd seines Kohlenwasserstoffes allzu schwach. Carvol aus der krystallisirten Verbindung $C^{20}H^{30}O^2S$ des Kranseminzöles abgeschieden, bot in der That nur eine Ablenkung von nngefähr 9° nach links dar. Ich kann sie nicht mit Genauigkeit angeben, weil die 25 Millimeter lange Röhre schliesslich einen allerdings nnr sehr geringen Zusatz von Weingeist empfangen musste, nm ganz gefüllt werden. Es gibt also auch ein linksdrehendes Carvol; nach Gladstone dreht das Krauseminzcarvol (sein „Menthol") nahezn so viel links wie das Dillcarvol nach rechts, was ich indessen nicht bestätigen kann. Es wird nun von einigem Interesse sein, Linkscarvol nnd Rechtscarvol eingehender zu vergleichen; auch ersteres dürfte wohl ein optisch indifferentes Oxycymēn (Carvacrol) liefern und sich in die Derivate überführen lassen, welche von Kekulé und Fleischer aus Kümmeloxycymēn nnd von Flesch[2]) ans Campherthiocymēn dargestellt worden sind.

[1]) Org. Ch. IV, 375.
[2]) Diese Berichte VI, 478.

Dann wären damit weiter zu vergleichen die in der Natur wie es scheint so wenig verbreiteten mit Carvol isomeren Oele, deren Reindarstellung z. B. aus der Muscatnuss und den Eucalyptusblättern noch nicht befriedigend gelungen ist.

In Betreff des Carvols selbst habe ich eine grössere Zahl ätherischer Oele geprüft, aber dasselbe in keinem andern als der hier genannten angetroffen.

---

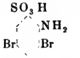
132. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

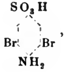
Derivate der Metamidosulfobenzolsäure. Ueber die Einwirkung des Broms auf diese Säure sind schon früher [1]) einige Mittheilungen gemacht, die jetzt nach Untersuchungen von Beckurts vervollständigt werden können. — Auf Zusatz von 2 und 3 Mol. Brom zur heissen, wässrigen Lösung der Säure entstehen Dibrom- und Tribrommetamidosulfobenzolsäure, auf Zusatz von mehr Brom wird Bromanil, aber keine Spur von Tribromanilin gebildet. Das Bromanil scheidet sich zum Theil sogleich, zum Theil erst beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelben Schuppen ab und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Benzol und durch Sublimation gereinigt. — Die Analyse gab genau die berechneten Zahlen, die Eigenschaften stimmten vollkommen mit den von andern Chemikern beobachteten überein und endlich wurde es durch Erhitzen mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid in das bei 220° schmelzende Hexachlorbenzol übergeführt.

Gegen Chlor verhält sich die Metamidosulfobenzolsäure wie gegen Brom, es scheidet sich bei Behandlung der Lösung mit überschüssigem Chlorgas oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil ab.

Die Metamidosulfobenzolsäure weicht daher in ihrem Verhalten gegen Brom wesentlich von ihren beiden Isomeren ab, welche bekanntlich [2]) zwei Säuren liefern



und

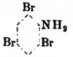


,

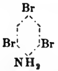
[1]) Diese Berichte VIII, 1069.

[2]) Diese Berichte VIII, 1430.

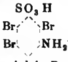
die mit mehr Brom behandelt die Gruppe SO_3H gegen Br austauschen und in Tribromanilin



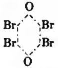
und



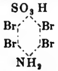
übergehen. — Die aus der Metamidosulfobenzolsäure entstehende Tribromamidosulfobenzolsäure ist

,

welche von Brom verwandelt wird in Bromanil [1])



Dass aus dieser Tribromamidosäure das gewöhnliche Tribromanilin ohne tief eingreifende Zersetzung nicht entstehen kann, lehrt schon ein Blick auf die Structurformel. Die Bildung des Bromanils lässt sich leicht erklären, ohne dass man genöthigt ist eine Umlagerung im Molekül anzunehmen, aber auffallend ist, dass die Säure



(siehe unten)

weder mit Brom noch mit Chromsäure in Bromanil übergeführt werden kann.

Die bei der ersten Einwirkung des Broms auf die Metamidosulfobenzolsäure sich bildende, schwer lösliche Dibromamidosulfobenzolsäure ist von Mundelius [2]) untersucht worden, doch können die Resultate nur als vorläufige gelten, weil die Ueberführung in die Diazoverbindung mit solchen Schwierigkeiten verbunden war, dass es nicht glückte das Untersuchungsmaterial in ausreichender Menge zu erhalten. Diese Schwierigkeiten sind noch nicht gehoben, obgleich Thomas nochmals die Versuche wieder aufgenommen hat. Es fehlt daher noch an Anhaltspunkten die Structur dieser Säure mit Wahrscheinlichkeit aufzustellen.

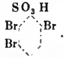
[1]) Vergl. Fittig, Ann. 180, 44.

[2]) Diese Berichte VIII, 1070.

Die Tribrommetamidosulfobenzolsäure, entstehend bei Behandlung der Metamidosulfobenzolsäure mit 3 Mol. Brom, hat sich weniger spröde gezeigt, sie ist von Knuth bearbeitet worden. Ihre Darstellung ist leicht. Die concentrirte, heisse, wässrige Lösung der Amidosäure wird rasch mit etwas weniger als 3 Mol. Brom (um die Bildung von Bromanil zu vermeiden) vermischt, der Krystallbrei nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und zur Trennung von etwas beigemengter Dibromsäure mit heissem Weingeist ausgezogen, worin diese nicht, die Tribromsäure leicht löslich ist. Die vom Krystallbrei abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Eindampfen noch mehr Tribromsäure, welche ebenfalls durch Behandlung mit Weingeist gereinigt wird.

Die Diazoverbindung dieser Tribromsäure scheidet sich als gelbes Krystallpulver beim Einleiten salpetriger Säure in die concentrirte, weingeistige Lösung ab. Mit absolutem Alkohol unter vermehrtem Druck erhitzt, entsteht daraus die

Tribromsulfobenzolsäure



Die weingeistige Lösung wird nach vollendeter Zersetzung abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Chlorbarium das schwer lösliche tribromsulfobenzolsaure Barium gefällt, das zur Darstellung der übrigen Verbindungen dient.

Die Salze sind meistens schwer löslich.

Kaliumsalz, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_3\end{matrix}\right. K,\ 4\,H_2O.$

Bariumsalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba,\ 3\,H_2O$ und $9\,H_2O.$

Calciumsalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ca,\ 8\,H_2O.$

Bleisalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb,\ 6\,H_2O.$

Silbersalz, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_3\end{matrix}\right. Ag,\ H_2O.$

Chlorür, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_2\end{matrix}\right. Cl.$ Grosse Säulen. Schmelzp. 64°,5.

Amid, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_3\\SO_2\end{matrix}\right. NH_2.$ Seideglänzende Nadeln. Bräunen sich bei 220°, geben bei 228° ein Sublimat.

Nitrotribromsulfobenzolsäure $C_6H\left\{\begin{matrix}NO_2\\Br_3\\SO_3H\end{matrix}\right.,\ 2\,H_2O.$

Die Tribromsulfobenzolsäure wird in einer Retorte mit concentrirter Salpetersäure gekocht.

Weisse, sternförmig gruppirte, mikroskopische Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser und heissem Weingeist leicht löslich.

Kaliumsalz, $C_6H\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3K \end{matrix}\right.$, $1\frac{1}{2} H_2O$.

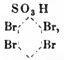
Bariumsalz, $\left[C_6H\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 \end{matrix}\right.\right]_2$ Ba, $10 H_2O$.

Chlorür, $C_6H\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_2Cl \end{matrix}\right.$. Flache Tafeln. Schmelzp. 142°.

Amid, $C_6H\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_2NH_2 \end{matrix}\right.$. Kleine Nadeln. Schmelzp. 175°.

Aus der Diazoverbindung der Tribrommetamidosulfobenzolsäure wird beim Erhitzen mit Bromwasserstoff die

Tetrabromsulfobenzolsäure



$5 H_2O$

gewonnen, die wie auch die Pentabromsulfobenzolsäure von Beckurts bearbeitet worden ist.

Die Säure bildet sternförmig vereinigte, weisse Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Ammoniumsalz, $C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_3NH_4 \end{matrix}\right.$ (wasserfrei).

Kaliumsalz, $C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_3K \end{matrix}\right.$ (wasserfrei).

Bariumsalz, $\left[C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_3 \end{matrix}\right.\right]_2$ Ba, $1\frac{1}{2} H_2O$.

Calciumsalz, $\left[C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_3 \end{matrix}\right.\right]_2$ Ca, $8 H_2O$.

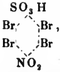
Bleisalz, $\left[C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_3 \end{matrix}\right.\right]_2$ Pb, $4 H_2O$.

Silbersalz, $C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_3Ag \end{matrix}\right.$, $1\frac{1}{2} H_2O$ (?).

Chlorür, $C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_2Cl \end{matrix}\right.$. Derbe, rhombische Tafeln. Schmelzp. 91°,5.

Amid, $C_6H\left\{\begin{matrix} Br_4 \\ SO_2NH_2 \end{matrix}\right.$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. über 250°.

Nitrotetrabromsulfobenzolsäure



, $4\,H_2O$.

Die vorige Säure wird in einer Retorte mit concentrirter Salpetersäure gekocht. Gelblich, weisse, glänzende Nadeln, leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser, auch in Weingeist löslich.

Ammoniumsalz, $C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_3\,NH_4\end{array}\right., H_2O.$

Kaliumsalz, $C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_3\,K\end{array}\right., 1\frac{1}{2}\,H_2O.$

Bariumsalz, $\left[C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_3\end{array}\right.\right]_2 Ba, 9\,H_2O.$

Calciumsalz, $\left[C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_3\end{array}\right.\right]_2 Ca, 8\,H_2O.$

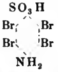
Bleisalz, $\left[C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_3\end{array}\right.\right]_2 Pb, 9\,H_2O.$

Silbersalz, $C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_3\,Ag\end{array}\right., H_2O.$

Chlorür, $C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_2\,Cl\end{array}\right.$. Zarte, rhombische Tafeln. Schmelzp. 146—147°.

Amid, $C_6\left\{\begin{array}{l}NO_2\\Br_4\\SO_2\,NH_2\end{array}\right.$. Mikroskopische, concentrisch vereinigte Nadeln. Schmelzp. über 300°.

Amidotetrasulfobenzolsäure



, $2\,H_2O$.

Die Nitrosäure wird anhaltend mit Zinn und Salzsäure erwärmt. Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser und Weingeist in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Ihre wässrige Lösung giebt bei Behandlung mit Brom oder Chromsäure kein Bromanil.

Kaliumsalz, $C_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\Br_4\\SO_3K\end{matrix}\right., 1\frac{1}{2} H_2O.$

Bariumsalz, $\left[C_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\Br_4\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, H_2O.$

Calciumsalz, $\left[C_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\Br_4\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ca, 7 H_2O.$

Die weingeistige Lösung dieser Säure setzt beim Einleiten salpetriger Säure die Diazoverbindung als gelbes Pulver ab, welches bei Zersetzung mit heisser Bromwasserstoffsäure liefert die

Pentabromsulfobenzolsäure



(wasserfrei).

Feine Blättchen und Nadeln, die sehr schwer löslich in Wasser sind und bei 180°—200° unter Entwickelung schwefliger Säure ein aus feinen, weissen Nadeln bestehendes Sublimat (Pentabrombenzol?) geben. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oder concentrirter Kalilauge wird sie nicht verändert.

Ammoniumsalz, $C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_3NH_4\end{matrix}\right.$ (wasserfrei).

Kaliumsalz, $C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_3K\end{matrix}\right., H_2O.$

Bariumsalz, $\left[C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, 1\frac{1}{2} H_2O.$

Calciumsalz, $\left[C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ca, 4 H_2O.$

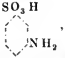
Silbersalz, $C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_3Ag\end{matrix}\right., 1\frac{1}{2} H_2O.$

Chlorür, $C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_2Cl.\end{matrix}\right.$ Warzen, aus kleinen Nadeln zusammengesetzt. Schmelzp. 90°.

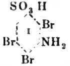
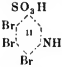
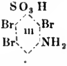
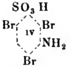
Amid, $C_6\left\{\begin{matrix}Br_5\\SO_2NH_2.\end{matrix}\right.$ Krystallinisches Pulver. Schwärzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

Zu den im Vorhergehenden gegebenen Structurformeln haben die folgenden Betrachtungen geführt:

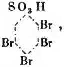
Ausgegangen wurde von der Säure



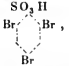
welche nur die 4 Tribromamidosulfobenzolsäuren

liefern kann. Wird in diese an Stelle von NH_2 Br eingeführt, so liefern I und II dieselbe Tetrabromsulfobenzolsäure



die von Lenz [1]) untersucht ist und wesentlich von der hier beschriebenen abweicht. Auch IV ist ausgeschlossen, durch Ersetzung des NH_2 durch H entsteht daraus



welche Säure nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium nicht identisch mit der von Knuth beschriebenen ist. Mithin muss die Tribromamidosulfobenzolsäure die unter III gegebene Structur besitzen und daraus ergiebt sich die Constitution der übrigen von selbst.

Greifswald, den 21. März 1876.

---

133. Ernst Börnstein: Erfahrungen bei Darstellung des Aethylenglycols.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Einige Erfahrungen, die ich bei einem im Laufe des Winters angestellten Versuche zur Darstellung des Glycols nach der von Demole angegebenen Methode gemacht habe, dürften vielleicht nicht ohne Interesse sein. Derselbe empfiehlt zunächst [2]), die Reaction von

[1]) Diese Berichte VIII, 1432.
[2]) Ann. d. Chem. 173, 117.

Kaliumacetat auf Aethylendibromid in Alkohol vom spec. Gew. 0.83 vor sich gehen zu lassen, und bemerkt kurz darauf[1]), dass 80procentiger Alkohol unter sonst gleichen Verhältnissen dasselbe Resultat ergäbe. In Folge einer Bemerkung von Zeller[2]) aber, der mit 80-procentigem Alkohol in der vorgeschriebenen Weise operirte und nur Glycolmonacetin erhielt, giebt Demole dieses für die zuerst angegebene Dauer der Einwirkung von 20 Stunden zu[3]), unter dem Beifügen, dass bei Anwendung von 91 procentigem Alkohol in dieser, von 80procentigem aber in der doppelten Zeit Glycol gebildet werde. Dieselben Angaben wiederholt Hr. Demole in einer ausführlicheren Abhandlung[4]), für die er die einzelnen Vorschriften nochmals einer genaueren Prüfung unterworfen hat.

Ich habe nun den von Demole als sicher zum Ziele führend bezeichneten Weg eingeschlagen und

195 Gr. Aethylendibromid,
102 - Kaliumacetat,
200 - 91 procentigen Alkohol

20 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und bei zweimaliger Vornahme dieser Operation nur Monacetin erhalten. Der Vorgang bei der nachherigen Fractionirung des Produkts war genau derselbe, wie Zeller ihn bei Anwendung von 80procentigem Alkohol beobachtete. Die letzte Fraction von 180° an ging vollständig bei 181 bis 183° über, darauf war das Destillationsgefäss leer. Zur Feststellung der Natur dieses Destillats (45 Gr.) wurde ohne weitere Rectificirung sein Gehalt an Essigsäure bestimmt. Dazu wurde eine abgewogene Menge der Flüssigkeit mit einer gleichfalls abgewogenen und (für die Annahme reinen Monacetins) überschüssigen Menge reinen und trocknen Kaliumcarbonats in wässeriger Lösung am Rückflusskühler erhitzt, so lange noch eine Gasentwicklung stattfand, die Lösung dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und durch Titrirung mit gestellter Schwefelsäurelösung die Menge des unzersetzt gebliebenen Carbonats ermittelt. Daraus berechnete sich ein Gehalt von 58.63 pCt. Essigsäure, während Glycolmonacetin theoretisch 57.70 pCt. enthält. Danach war fast reines Monacetin entstanden und sieht man daraus, dass diese Methode auch mit 91procentigem Alkohol nicht unbedingt zum Ziele führt. Dieser Misserfolg rührt vielleicht daher, dass irgend welche besonderen Versuchsbedingungen einzuhalten sind, die aus Hrn. Demole's sonst so ausführlichen Angaben sich nicht ersehen lassen.

[1]) Diese Berichte VII, 641.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 10, 268 u. ff.
[3]) Diese Berichte VIII, 4.
[4]) Ann. d. Chem. 177, 45.

Eine Ausführung der von Zeller und Hüfner am angeführten Orte beschriebenen Darstellungsweise mit Kaliumcarbonat und Wasser ergab reines Glycol, doch stellte ich über die quantitative Ausbeute dieser Reaction keine genaueren Versuche an.

Bonn, Universitätslaboratorium, im März 1876.

134. Wilhelm Thörner: Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Umwandlungsprodukte der aromatischen Ketone sind noch sehr wenig bekannt und namentlich die dem Benzophenon homologen Ketone noch wenig oder gar nicht untersucht. Ein eingehenderes Studium dieser Körper dürfte jedoch von Interesse sein und vielleicht auf die Analogie derselben mit den der Benzoinreihe angehörigen Verbindungen mehr Licht werfen. Ich habe es daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke übernommen das Verhalten des Para-Tolylphenylketons näher zu studiren.

Das zu nachstehenden Versuchen verwandte Para-Tolylphenylketon ist nach der von Kollarits und Merz (diese Ber. VI, 536) zuerst angegebenen Methode dargestellt, wobei eine sehr gute Ausbeute erzielt wurde.

Aus 1 Kilo Benzoesäure,
- $1\frac{1}{3}$ - Toluol,
- $1\frac{1}{3}$ - Phosphorsäure-Anhydrid

erhielt ich

315 Grm. reines krystallisirtes Para-Tolylphenylketon,
417 Grm. flüssiges Tolylphenylketon.

Zuerst habe ich das Para-Tolylphenylketon in der Wärme mit Chlor behandelt. Es tritt dabei das Chlor nur substituirend in die Seitenkette (Methylgruppe) ein, und ich gelangte so zu drei gechlorten Tolylphenylketonen:

Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CH_2Cl$.
- Benzoylbenzylenchlorid $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CHCl_2$.
- Benzoylbenzotrichlorid $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CCl_3$.

Das Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CH_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf das Keton bei einer Temperatur von 95 — 110° C. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absol. Alkohol gereinigt und krystallisirt dann in schönen, weissen Prismen, die den Schmelzpunkt 97—98° C. zeigen. Beim

Versetzen des Alkohols mit wenig Wasser scheidet es sich in schönen, glänzenden, langen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol und heissem Alkohol, etwas schwerer in Aether und kaltem Alkohol. Es sublimirt in schönen, glänzenden, flachen Nadeln von Schmelzpunkt 93—94° C.

Das Para-Benzoylbenzylenchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CHCl_2$ erhielt ich auf analoge Weise bei einer Temperatur von 120—140° C. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol krystallisirt es in schönen, grossen, perlmutterglänzenden Blättchen, Schmelzpunkt 94—95° C. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem. Ist unlöslich in Wasser und wird auch beim Kochen von demselben nicht zersetzt. Es sublimirt in schönen, glänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt 85—86° C. zeigen.

Das Para-Benzoylbenzotrichlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CCl_3$ endlich entsteht nach derselben Methode bei einer Erhöhung der Temperatur auf 150—160° C. Es wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und krystallisirt dann in schönen, kleinen, seidenglänzenden Blättchen, Schmelzpunkt 107—7½° C. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. Es ist im Wasser unlöslich, wird jedoch beim Kochen desselben allmälig durch Austausch der 3 Chloratome gegen 2 Mol. Wasser in Zincke's Para-Benzoylbenzoësäure und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Beim Erhitzen desselben mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180° C. geht diese Umsetzung leicht und vollständig von Statten.

Mit dem Studium der durch Doppelzersetzung aus diesen gechlorten Para-Tolylphenylketonen entstehenden Produkte, bin ich augenblicklich noch beschäftigt und werde ich demnächst meine Resultate der Gesellschaft vorlegen.

Mehr Interesse wie die Substitutionsprodukte schien mir ein näheres Studium der Reductionsprodukte des Para-Tolylphenylketons zu bieten, da zu erwarten war, dass hier analoge Verbindungen auftreten würden, wie sie Linnemann (Ann. Chem. 133, 1) bei Behandlung des Benzophenons mit nascirendem Wasserstoff erhalten.

Natriumamalgam so wie auch metall. Natrium scheinen jedoch gar nicht, oder doch nur sehr langsam, reducirend auf das Para-Tolylphenylketon einzuwirken, denn nach circa vierwöchentlicher Behandlung mit diesen Reagentien konnte ich noch kein charakterisirtes Umsetzungsprodukt daraus isoliren.

Von besserem Erfolge war jedoch der Versuch das Keton in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure zu reduciren. Es schieden sich hierbei in der Wärme aus der anfangs ganz klaren Flüssig-

keit schon nach verhältnissmässig kurzer Einwirkung zwei auffallend von einander verschiedene Körper aus. Der eine dieser Körper bildet sich sehr rasch, der andere erst nach längerer Andauer der Einwirkung.

Anfangs hielt ich den sich zuerst und leicht bildenden Körper für das dem Tolylphenylketon entsprechende Pinakon:

$$2\,(C_6H_5 \cdots CO \quad C_6H_4 \cdots CH_3) + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdots C\,(OH) \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5 \cdots C\,(OH) \cdots C_6H_4 \cdots CH_3, \end{array}$$

welches dann nachher durch die wasserentziehende Wirkung des sich mehr und mehr bildenden Zinkchlorids in den sich später ausscheidenden Körper, in das entsprechende Pinakolin, übergeführt würde:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdots C\,(OH) \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5 \cdots C\,(OH) \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \qquad \diagup C_6H_4 \cdots CH_3 \\ \qquad\quad > C < \\ C_6H_5 \diagup \qquad \diagdown CO \cdots C_6H_4 \cdots CH_3. \end{array}$$

Zahlreich angestellte Verbrennungen lehrten jedoch, dass hier zwei isomere Körper von der empirischen Formel $C_{28}H_{24}O$ vorlagen, die zu dem Tolylphenylketon in demselben Verhältniss stehen, wie das Pinakolin

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \qquad \diagup CH_3 \\ \qquad\quad > C < \\ CH_3 \diagup \qquad \diagdown CO \cdots CH_3 \end{array} \quad \text{zu dem Keton } CH_3 \cdots CO \cdots CH_3.$$

Unter geeigneten Bedingungen kann man nach Belieben den sich leicht und schnell bildenden Körper, den ich vorläufig α-Pinakolin, oder den erst nach längerer Einwirkung entstehenden Körper, den ich vorläufig β-Pinakolin nennen will, in weitaus grösserer Menge darstellen.

Das α-Pinakolin bildet sich leicht und fast in quantitativer Menge, wenn man mit einer sehr verdünnten Lösung des Ketons in 75procentigen Alkohol arbeitet, und für eine lebhafte Wasserstoffentwicklung Sorge trägt. Nachdem man circa 1 Stunde lang im Kochen erhalten, filtrirt man die ausgeschiedenen Krystallnadeln ab, löst in kochendem Alkohol und filtrirt durch ein Heisswasserfilter. Beim Erkalten scheiden sich schneeweisse, mikroskopische Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren rein sind und bei 214 — 215° C. schmelzen.

Uebergiesst man jedoch das Para-Tolylphenylketon mit wenig absol. Alkohol (so dass auch beim Erwärmen noch nicht alles Keton gelöst wird) setzt Zink und Salzsäure zu und erwärmt auf dem Sandbade, so tritt erst nach längerer Zeit eine sichtbare Einwirkung ein,

und das sich jetzt bildende β-Pinakolin überzieht in kleinen Würfeln das Zink. Nach circa 4 Tagen unterbricht man die Operation, löst den Krystallüberzug in kochenden Alkohol und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheiden sich schön ausgebildete, das Licht stark brechende, quadratische Tafeln aus. die nach zweimaligem Umkrystallisren rein sind und den Schmelzpunkt 136—137° C. zeigen. Beim Trocknen werden diese farblosen Krystalle trübe und längere Zeit dem Licht ausgesetzt, nehmen sie eine gelbliche Färbung an.

Beide Pinakoline sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol und heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Ob hier nur eine physikalische Isomerie vorliegt, oder ob die Körper eine wirklich chemisch verschiedene Constitution haben, werden die Versuche, mit denen ich gerade beschäftigt bin, hoffentlich aufklären. Es ist möglich, dass der sich zuerst und rasch bildende Körper (des α-Pinakolin) zu dem entsprechenden Pinakon noch in näherer Verwandtschaft steht und hieraus dann bei fortgesetzter Einwirkung des Reductionsmittels durch eine innere molekulare Umlagerung der zweite Körper (das β-Pinakolin) entsteht. Meine Resultate werde ich demnächst der Gesellschaft mittheilen.

---

135. Hübner: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. März.)

In Beziehung auf die bildliche Darstellung in meiner Abhandlung (diese Berichte IX, 161) muss ich bemerken, um unnöthigen Widerlegungen dieser Darstellung vorzubeugen, dass sie nicht, wie ich irrthümlich glaubte, meine Anschauung klar wiederzugeben vermag. Eine genaue Auseinandersetzung der Sache verschiebe ich auf spätere Zeit.

Göttingen, den 22. März 1876.

---

136. Constantin Councler: Ueber Borsäureallyläther.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. März.)

Da sich das Bor bisher fast durchgängig als dreiwerthiges Element erwiesen hat, so dürfte die Untersuchung, ob sich vielleicht Verbindungen desselben mit der theils ein-, theils dreiwerthig auftretenden Gruppe $C_3 H_5$ darstellen lassen, nicht ohne Interesse sein. Die Theorie stellt uns zwei derselben in Aussicht, ein „Borallyl“

$\overset{\text{I}}{B(C_3H_5)_3}$, in welchem das dreiwerthige Bor mit dem einwerthigen Allylradikal, und ein „Borglyceryl" $\overset{\text{III}}{B(C_3H_5)}$, worin es mit dem dreiwerthigen Glyceryl verbunden erscheint.

Für eine solche Untersnchung schien es mir wichtig, zunächst den Borsäureallyläther darzustellen. Leitet man Bortrichlorid in absoluten Allylalkohol, so bilden sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff allmählich zwei Schichten, deren obere durch Analyse als Borsäureallyläther bestätigt wurde.

0.212 Grm. Subst. gaben

0.454 Grm. CO_2 = 0.124 C = 58.5 pCt. C

0.149 Grm. H_2O = 0.01656 H = 7.8 pCt. H.

Die Formel $B(OC_3H_5)_3$ verlangt 59.34 pCt. Kohlenstoff und 8.24 pCt. Wasserstoff.

Da ich auf diesem Wege nur sehr kleine Quantitäten Borsäureallyläther gewinnen konnte, so schlug ich denselben Weg ein, den Schiff [1]) zur Darstellung verschiedener Borsäureäther benutzte. 1 Theil Borsäureanhydrid und 3—4 Theile Allylalkohol wurden in zugeschmolzenen Röhren 3 Stunden lang im Paraffinbade auf 130° erhitzt, darauf der Inhalt der Röhren anfangs aus dem Wasserbade, dann aus dem Oelbade abdestillirt. Zuerst geht hauptsächlich Allylalkohol über, von 160° an aber erhält man ein Produkt, welches, durch Fractioniren gereinigt, sich als Borsäureallyläther erwies. Er bildet eine dem entsprechenden Aethyläther sehr ähnliche, farblose Flüssigkeit, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt, angezündet mit grüner, russender Flamme brennt und von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt wird. Der Siedepunkt konnte noch nicht hinlänglich genau festgestellt werden; das reinste zur Analyse verwandte Produkt siedete zwischen 168 und 175°.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0.425 Grm. Subst. gaben

0.922 Grm. CO_2 = 0.2515 C = 59.17 pCt. C.

0.322 Grm. H_2O = 0.03578 H = 8.42 pCt. H.

Die Formel $B(OC_3H_5)_3$ verlangt

59.34 pCt. C und 8.24 pCt. H.

Der Gehalt an Bor wurde durch Zersetzen des Aethers mit Wasser und Bestimmung der gebildeten Borsäure nach der Methode von Marignac (als borsaure Magnesia) ermittelt.

I. 0.2605 Grm. Subst. gaben 0.052 B_2O_3 = 6.2 pCt. B.

II. 0.2435 Grm. - - 0.047 B_2O_3 = 6.07 pCt. B.

Die Formel verlangt 6.04 pCt. Bor.

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, S. 154.

Der Borsäureallyläther fixirt wahrscheinlich direct 6 Atome Brom, und gedenke ich, diese Additionsprodukte näher zu studiren. Auch will ich versuchen, durch Behandlung mit Zinkäthyl einen Austansch der Radikale Allyl und Aethyl zu bewirken, um vielleicht auf diesem Wege zu Verbindungen des Radikals Allyl mit Metallen zu gelangen.

Physik.-chem. Labor. der Univ. Leipzig, 15. März 1876.

---

137. B. Tollens: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 27. März 1876.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn v. Grote[1]) ausgeführt habe, und über welche wir bald weiter berichten werden, haben wir zur Entscheidung der bisher nicht mit Sicherheit beantworteten Frage, ob Spuren Levulinsäure auch mit vollkommen reinem Traubenzucker zu erhalten sind, solchen dargestellt, und zur Constatirung der Reinheit desselben habe ich ihn der optischen Prüfung unterworfen. Diese Prüfung hat, da die Resultate derselben Interesse boten, grössere Dimensionen angenommen, und ich erlaube mir, die Resultate kurz der Gesellschaft vorzulegen.

Um ganz reinen Traubenzucker zu erlangen, benutzten wir die vorhandenen Methoden, waren jedoch erstaunt, die Ausführung derselben schwieriger zu finden, als aus den betr. Abhandlungen hervorzugehen scheint. Diese Schwierigkeiten beruhen besonders auf dem Umstande, dass der Traubenzucker, wenn er auch in ganz reinem krystallisirten Zustande sich schwieriger in Wasser löst, so lange er unrein ist, sich nur schwer und langsam krystallisirt abscheidet, so dass viel in Lösung bleibt und man mit der syrupförmigen Mutterlauge viel Material verliert, sowie überhaupt die ganze Operation recht zeitraubend ist.

Traubenzucker haben wir:

1) aus Stärke durch Umwandlung mit Schwefelsäure,
2) aus Rohrzucker durch Invertiren mit Schwefelsäure,
3) aus käuflichem sogen. reinen Traubenzucker aus der chemischen Fabrik von Dr. Marquart in Bonn hergestellt.
   Der Letztere ist nach gütiger Mittheilung der Fabrik aus bester Sorte käuflichen Traubenzuckers durch Lösen in Alkohol, Filtriren und Fällen mit Aether bereitet.

Die näheren Manipulationen werden wir in unserer gemeinschaftlichen ausführlichen Abhandlung angeben, ich begnüge mich hier mit

---

[1]) Diese Berichte VII, 1875. — Annalen der Chemie 175, S. 181.

der Mittheilung, dass durch wiederholtes abwechselndes Krystallisiren aus 70—80 procentigem Alkohol und Wasser der Zucker abgeschieden und stets durch scharfes Pressen mit einer von Samain & Co. in Blois bezogenen Kniehebelpresse gereinigt wurde, bis er blendend weiss in harten, klingenden Kuchen oder durch nochmaliges Schmelzen mit $\frac{1}{10}$ Wasser und Stehenlassen in offenen Schalen in schneeweissen Warzen erhalten wurde, welche sich auch nach monatelangem Aufbewahren nicht gelb färbten.

Liessen wir die verdünnte, alkoholische Lösung, aus welcher sich ein Theil des Zuckers als Krystallbrei ausgeschieden hatte, längere Zeit stehen, so bildeten sich am Boden und den Seiten des Kolbens harte, fast klingende Krusten von theilweise wasserfreiem Zucker (s. unter e). Die Anwendung von Thierkohle wurde vermieden, und die vollständige Entfärbung nur durch Krystallisation erreicht, um so am sichersten die Entfernung anderer Stoffe zu erlangen, indem angenommen werden kann, dass zugleich mit dem Farbstoff auch die übrigen Verunreinigungen in der Mutterlauge entfernt werden.

Die Reinigung wurde als vollendet angesehen, wenn die mit $\frac{1}{10}$ Wasser im Wasserbade erhaltene Lösung in 3—4 Cm. dicker Schicht die Farbe eines sehr hellen Weissweines zeigte.

Zu den optischen Prüfungen dienten mir 3 Prüfungsapparate:

a) ein von Dr. Scheibler bezogenes Soleil-Ventzke'sches Polariscop,

b) ein von Dr. Meyerstein hergestelltes, vom physikalischen Cabinet gütigst mir geliehenes Wild'sches Polaristrobometer,

c) ein von Hermann & Pfister[1]) in Bern bezogenes, so vollkommen wie möglich construirtes Wild'sches Polaristrobometer.

Bei dem Instrumente a stellte ich stets 10 Mal mit einem Fehler der einzelnen Ablesungen von ∓0.1 bis 0.2 Skalentheilen ein.

Bei b las ich 10 Mal meist nur in einem Quadranten mit einer Differenz von bis 20 Minuten ab. Bei c in jedem Quadranten[2]) 5 Mal mit bis 18 Minuten steigenden Differenzen der einzelnen Ablesungen, wobei ich das Mittel der 20 Ablenkungen nahm. Die Nullpunkte bestimmte ich fast bei jeder Reihe von 20 Ablesungen durch gleiche 20 Ablesungen neu.

[1]) An dem von H. & Pf. mir gelieferten Apparate kann man nicht mehr wie bei den ursprünglichen auf das Verschwinden der Interferenzfransen in der Mitte des Gesichtsfeldes einstellen, sondern man stellt auf das Freiwerden des ganzen Gesichtsfeldes ein. Die Verfertiger halten diese Veränderung der Construction für eine Verbesserung, mir scheint dagegen diese Art der Beobachtung weniger angenehm und vielleicht auch weniger sicher als das Einstellen des vor dem Fadenkreuz vorüberziehenden weissen Streifens auf die Mitte zu sein.

[2]) s. H. G. van de Sande Bakhuyzen. — Pogg. Ann. 145, S. 259.

Es ist der Fehler dieser Ablesungen freilich grösser, als man erwarten sollte, und ich misstraute meinen Ablesungen zuerst, doch habe ich mich beruhigt, nachdem Herr Landolt[1]) jedenfalls einer der erfahrensten Beobachter mit dem Polaristrobometer, mir geschrieben, dass meine Differenzen nicht grösser sind, als diejenigen, die er mit seinem Apparate auch findet, nämlich ebenfalls gegen 18 Minuten.

Die Lösung stellte ich, wenn nicht anders bemerkt, in einem (bei $17\frac{1}{2}{}^0$ C. geprüften) 50 oder 100 CC. Kolben her, indem ich die abgewogene Menge Zucker (*p*. s. Hesse[2]) in Wasser löste, das Kölbchen bis beinahe zum Striche anfüllte, um Birotation zu vermeiden 24 Stunden stehen liess, dann mit Berücksichtigung der Temperatur bis zum Strich füllte und beobachtete, worauf häufig nach 48, nach 72 Stunden u. s. w. das Rohr wieder im Apparat untersucht wurde.

Die Beobachtungen stellte ich anfänglich im verfinsterten Zimmer oder dem Polarisationsraume meines Laboratoriums bei Tage an, die mit dem Apparate c angestellten sind jedoch fast ausnahmslos bei Abend nach dem Auslöschen aller Flammen (mit Ausnahme der kleinen am Polaristrobometer selbst befindlichen) ausgeführt.

Als Lichtquelle des Polaristrobometer diente mir eine Bunsensche Flamme mit Sodaperle.

Bei den Beobachtungen gingen Wasserbestimmungen des Zuckers parallel. Bei den letzteren fand sich, dass bei mittlerer Temperatur des nicht stark geheizten Laboratoriums der Wassergehalt des über Schwefelsäure selbst monatelang getrockneten Traubenzuckers stets der Formel $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$ entsprach, wenn er aus Wasser krystallisirt und rein war, dass jedoch aus Alkohol krystallisirter, sowie weniger reiner Traubenzucker häufig geringeren Wassergehalt zeigte.

Anfänglich hatte ich die Absicht, zugleich die von Hesse angegebene Regel, dass verdünnte Lösungen drehender Substanzen ein stärkeres Drehungsvermögen zeigen, als ihrem Gehalt im Vergleich mit concentrirteren Lösungen entspricht, an meinem Zucker zu constatiren, bin jedoch nach Beobachtung der auch mit dem Apparate c sich zeigenden Differenzen der einzelnen Ablesungen davon abgestanden, da die kleinen Beobachtungsfehler, welche ich nicht vermeiden kann, sich gerade bei verdünnten Lösungen erstaunlich multipliciren, so dass z. B. bei $p = 1$, d. h. einer Lösung von 1 Grm. in 100 CC. ein Fehler von einer Minute eine Differenz des specifischen Drehungsvermögens von 50 Minuten, ein Fehler von 5 Minuten eine Differenz von mehr als 4 Grad hervorbringt.

Aus demselben Grunde gebe ich hier nur die Beobachtungen an, welche mit Lösungen von wenigstens 2—3 Grm. auf 100 CC. angestellt sind.

[1]) s. a. Fresen., Zeitschr. f. anal. Chem., 7. Jahrg. 1868, S. 13.
[2]) Ann. d. Chem. 176, S. 91.

Tabelle I [1]).

a) Traubenzucker aus Invertzucker.

Der Wassergehalt dieses Zuckers erwies sich beim Trocknen bei 100—120⁰ als 8.68—9.03 pCt., während die Formel des Hydrates 9.09 pCt. verlangt.

p.	W. M.	αj [2])	S. V. Sch.	αj	Bemerkungen.
4	3° 44.7′	46.81	11.18	48.21	24 Stunden nach der Auflösung.
	3° 44.5′	46.77	11.02	47.52	48 - - - - -
4	3° 55.2′	49.0	11.32	48.82	24 - - - - -
	3° 56.5′	49.27	11.11	47.91	48 - - - - -
7	6° 45.1′	48.23	19.54	48.15	24 - - - - -
	6° 41.8′	47.83	19.26	47.46	48 - - - - -
10	9° 36.0′	48.00	28.02	48.33	24 - - - - -
	9° 36.1′	48.00	27.87	48.08	48 - - - - -

Nach nochmaligem Lösen und Krystallisiren, wonach der Wassergehalt sich als 8.95—8.99 pCt. erwies, wurden folgende Resultate gewonnen:

p.	W. H. & Pf.	αj	S. V. Sch.	αj	
12.631	12° 26′	49.22	36.01	49.18	Der Zucker war in Wasser gelöst, dann die Lösung ½ Stunde im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten zur Marke aufgefällt und sogleich polarisirt.
	12° 1′	47.57	35.2	48.07	24 Stunden später.
	12° 4′	47.77	35.18	48.04	48 - -
9.5895 [3])	9° 8′	47.63	26.69	48.01	48 - nach der Auflösung.

b) Zucker aus Stärke selbst bereitet.

p.	W. M.				
2.344 (1.172 in 50 CC.)	—	—	3.37 [4])	49.60	24 Stunden nach der Auflösung.
4.5936 (2.2968 in 50 CC.)	—	—	6.92 [4])	51.97	24 - - - - -
	—	—	6.72 [4])	50.25	48 - - - - -
	—	—	6.23 [4])	46.79	72 - - - - -
3.8858 (1.9429 in 50 CC.)	—	—	10.70	47.50	24 - - - - -
	—	—	5.28 [4])	46.88	48 - - - - -
6	5° 53.1′	49 04	17.11	49.48	24 - - - - -

[1]) *p* ist das Gewicht des Zuckers in Grm. zu 100 CC. gelöst.
W. M. das von Meyerstein herrührende Polaristrobometer.
W. H. & Pf. das von Hermann und Pfister herrührende Instrument.
S. V. Sch. ist das Soleil-Ventzke-Scheibler'sche Polariskop.
l oder die Länge des Beobachtungsrohres ist, wo nichts anderes bemerkt ist, stets 200^{mm}.

[2]) Ueber die Berechnung von *αj* s. das Ende dieser Abh.

[3]) In diesem Versuche habe ich 6.653 Grm. zu 71.6883 Grm. Lösung mit einem spec. Gew. 1.0333 angewandt, woraus sich obige Zahl für *p* berechnet.

[4]) Im Rohr von 100^{mm} Länge beobachtet.

c) Zucker aus Marquart's Traubenzucker.
Wassergehalt 8.79 pCt.

p.	W. M.	α j	S. V. Sch.	α j	Bemerkungen.
2.1096	—	—	5.82	47.40	24 Stunden nach der Auflös.
	—	—	2.80 [1]	45.79	
3	—	—	8.64	49.48	24 - - - -
5	4° 52.9′	48.81	14.00	48.30	24 - - - -

d) Wasserfreier Traubenzucker, erhalten aus Marquart's Traubenzucker durch Umkrystallisiren aus Alkohol, langes Trocknen über Schwefelsäure und dann bis zu constantem Gewicht bei 100°; er bildete eine weisse, poröse Masse. Die Wasserbestimmung zeigte in dem über Schwefelsäure getrockneten Zucker 0.47 — 0.70 pCt. an.

	W. H. & Pf.				
7.3386	7° 42′	52.46	22.81	53.62	24 Stunden nach der Auflösung.
	7° 45′	52.80	23.04	54.16	48 - - - -
	7° 48′	53.14	22.72	53.41	72 - - - -
	7° 47′	53.03	—	—	96 - - - -

e) Wasserfreier Traubenzucker, erhalten durch Trocknen der harten Krusten, die sich aus den alkoholischen Mutterlaugen von d) abgesetzt haben. Vor dem Trocknen war in einem Stückchen derselben der Wassergehalt 1.65 pCt., in einer grösseren Menge 3.12 pCt.

	W. H. & Pf.				
8.5161	8° 55′	52.36	—	—	24 Stunden nach der Auflösung.
	9° 4′	53.23	26.22	53.11	96 - - - -
	9° 3′	53.13	26.20	53.07	120 - - - -

Man sieht, dass sich die Resultate der Beobachtungen der Zahl 48° für Traubenzuckerhydrat nähern. Das Mittel sämmtlicher Beobachtungen mit dem Polaristrobometer ist 48.14° und dasjenige sämmtlicher Beobachtungen mit *S. V. Sch.* Polariscop ist 48.32°.

Das Mittel der Beobachtungen an den beiden untersuchten Lösungen von wasserfreiem Traubenzucker ist $\alpha j = 52.88$ an den Wild'schen Apparaten und 53.47 an den *S. V. Sch.*schen Apparaten.

Nimmt man das Mittel der Zahlen, so erhält man für

$$C^6 H^{12} O^6 + H^2 O \qquad \alpha j = 48.21^\circ \text{ und}$$
$$\text{für } C^6 H^{12} O^6 \qquad \alpha j = 53.17^\circ$$

Berechnet man aus der Zahl für wasserhaltigen Zucker nach der Proportion $C^6 H^{12} O^6 : C^6 H^{12} O^6 + H^2 O = 48.21 : x$ die Drehung für das Anhydrid, so erhält man 53.03° und das Mittel von dieser Zahl und 53.17° oder 53.10° halte ich für den richtigsten Aus-

[1]) Im Rohr von 100mm Länge.

druck für die specifische Drehung des wasserfreien Traubenzuckers für das gelbe Licht (in Lösungen von circa 3 Grm. in 100 CC. aufwärts).

Für wasserfreien Traubenzucker sind sehr verschiedene Zahlen angegeben, z. B.

53.2° Dubrunfaut,
57.44° Béchamp,
55.15° Pasteur,
57.0° O. Schmidt,
56° Berthelot,
53.5° Hoppe-Seyler [1]),
51.17—51.80° O. Hesse (l. c. in concentrirteren Lösungen),
52.47° Clerget, Listing [2]),
52° Bondonneau [3]).

Hoppe-Seyler [4]) giebt in seiner neuesten Abhandlung an, dass aus Harn gewonnener, wasserfreier Zucker 56.4° dreht. Nach meinen Beobachtungen muss ich mich für reinen Traubenzucker seinen älteren Beobachtungen, sowie denen Dubrunfaut's anschliessen, wage jedoch keine Vermuthung über die Ursache der Differenzen zu äussern, höchstens kann ich mir denken, dass sich in stark diabetischem Harn, dessen Zucker sich mit oder ohne vorübergehenden Eintritt in das Leberglycogen wohl grösstentheils aus dem Stärkemehl der Nahrungsmittel bildet, noch nähere krystallisirbare Umwandlungsprodukte der Stärke [5]) finden, welche bekanntlich mehr als Traubenzucker drehen, und deren Abscheidung recht schwierig sein wird.

Der Zahl 53.10° entspricht 48.27° **für Traubenzuckerhydrat** und diese Zahl stimmt ungefähr mit den Resultaten der Beobachtungen von Hesse an concentrirteren Lösungen von $C^6 H^{12} O^6 + H^2 O$.

Einem specifischen Drehungsvermögen von 53.10° entspricht die Constante [6]) 1883.3, vermittelst welcher man nach der Formel $C = 1883.3 \frac{a}{L}$ den Gehalt eines Liters Lösung an Gramm Traubenzucker erhält.

Bei Gelegenheit dieser Polarisationen habe ich zur Uebung, sowie zur Prüfung der Apparate einige Versuche mit Rohrzucker aus-

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 5. Jahrg. 1866. S. 412.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 96, S. 103.
[3]) Diese Ber. IX, S. 69.
[4]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 14. Jahrg. 1875. S. 303.
[5]) Vielleicht Maltose oder dergl.
[6]) Nach Wild (über ein neues Polaristrohometer, Bern, 1865, S. 54) ist sie 1984, nach Hoppe-Seyler's frühere Bestimmung 1869.2, nach seiner neuen Angabe 1773.0, nach Clerget-Listing 1905.7.

geführt. Es diente mir hierzu aus verdünntem Alkohol umkrystallisirter weisser Candis, welcher vor dem Abwiegen in einem Falle lange über Schwefelsäure, im anderen Falle 6 Stunden bei 100° getrocknet war, wobei er eine sehr leicht gelbliche Nuance angenommen hatte, welche das Polarisiren nicht im geringsten störte, jedoch nicht ohne Einfluss auf das Resultat geblieben ist.

Tabelle II.

a) Längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

p.	*W. M.*	*α j*	*S. V. Sch.*	*α j*	Bemerkungen.
7	9° 18.6′	66.50	26.75	66.63	
26.048	34° 41.8′	66.60	100.29	66.40	

b) Andere Krystallisation, 6 Stunden bei 100° getrocknet.

	W. H. & Pf.				
12.8488	16° 57′	65.96	49.15	65.99	
25.5526	33° 39.5′	65.88	97.98	66.14	Gleich nach der Lösung.
	33° 47′	66.11			24 Stunden später.
	33° 46.5′	66.09			48 - -

Es ergiebt sich hieraus für den über Schwefelsäure getrockneten Zucker $\alpha j = 66.53°$, für den bei 100° getrockneten $\alpha j = 66.03°$, ersteres stimmt mit den von den meisten neueren Beobachtern angegebenen Zahlen und dem von Tuchschmidt [1]) berechneten Mittel 66.4, letztere ist kleiner, stimmt wohl mit der Weiss'schen [2]) Zahl 66.1°, dagegen um so weniger mit der neuesten von de Luynes [3]) und Girard gegebenen Zahl 67.31°.

Mir dienten diese Beobachtungen hauptsächlich zur Vergleichung meiner Apparate, speciell zur Bestimmung der Zahl, mit welcher die Grade des *S. V. Sch.*-Apparates multiplicirt werden müssen, um absolute Ablenkungen der Polarisationsebene zu geben. Diese Zahl ist bei vollkommen übereinstimmenden Apparaten 0.346017 [4]), denn eine Lösung, welche 26.048 Grm. Rohrzucker in 100 CC. enthält, dreht nach Wild's Tabelle 34° 36.1′ und bewirkt am *S. V. Sch.*-Apparate eine Verschiebung von 100 Scalentheilen, so dass $100 \times 0.346017 = 34° 36.1'$. Beim Vergleich der von mir mit beiden Apparaten erhaltenen Zahlen habe ich eine nicht ganz constante Verhältnisszahl gefunden, und zwar etwas kleinere Beträge, meist 0.345, so dass ich

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 2, 235.
[2]) Chem. Centralblatt 1874, S. 395.
[3]) Comptes rendus 80, S. 1356 (1875).
[4]) Landolt, Fresen., Zeitschr. f. anal. Chem. 7. Jahrg. 1868. S. 9.

diese Zahl als die meinen Apparaten entsprechende zur Berechnung von αj auch der Tabelle I benutzt habe nach der Formel

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0.345 \times 100}{2 \times p}$$

während die Beobachtungen an den Polaristrobometern nach der Formel

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 100}{2 \times p} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha \times V}{l \times p}$$

berechnet wurden.

Göttingen, 23. März 1876.

138. Reinhold Hoffmann: Bemerkung zu J. Wunder's Mittheilung über die Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten.

(Eingegangen am 28. März.)

Die in No. 4 dieser Berichte enthaltene Mittheilung J. Wunder's über sein Verfahren zur Beobachtung der Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten habe ich mit Freude begrüsst und bin überzeugt, dass alle Fachgenossen diese schätzenswerthe Mittheilung ebenso ansehen werden wie ich. Wenn aber Hr. Wunder in der geschichtlichen Einleitung sagt:

> „dass die von der Nürnberger Ultramarinfabrik im Jahre 1873 in Wien ausgestellten Spectralaufnahmen verschiedener Ultramarine und die Beschreibung des Verfahrens und der Resultate in den betreffenden Fachschriften über die Ausstellung meines Wissens ganz übersehen worden sind",

so geben mir diese Worte Veranlassung zu folgender thatsächlicher Erläuterung.

In meiner Bearbeitung des Artikels „Ultramarin" in A. W. Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends habe ich der oben erwähnten Spectralaufnahmen nicht gedacht. Da mir andere Fachschriften (d. h. Schriften von Ultramarinfachgenossen) über Ultramarin auf der Wiener Weltausstellung nicht bekannt geworden sind, so muss ich den Vorwurf des Uebersehens, welchen ich in den oben citirten Worten finde, wohl auf meine Arbeit beziehen. Die Veranlassung meines Schweigens bestand aber weder in einem Uebersehen noch in einer Unterschätzung des in Wien mitgetheilten Verfahrens der Spectralaufnahme, sondern lediglich darin, dass ich bei meiner Anwesenheit in Wien von dem Vertreter der Nürnberger Ultramarinfabrik nur ganz vertrauliche Mittheilung über das Spectralverfahren erhielt und den Eindruck gewann, dass diese Mittheilung ebenso wie die vorgezeigten

Abbildungen nur für die Jury und für nähere Freundeskreise, nicht aber für die grosse Oeffentlichkeit bestimmt gewesen seien. In dieser Auffassung wurde ich durch die eigene Beobachtung bestärkt, dass die Spectraltafeln von mir unter den Ausstellungsgegenständen der Nürnberger Fabrik nicht aufzufinden waren und dass mehrere Freunde sich in derselben Weise vergeblich darum bemühten [1]). Auch ist mir später keine Nachricht darüber zugekommen, dass das Spectralverfahren der Nürnberger Ultramarinfabrik als Ausstellungsgegenstand behandelt oder sonstwie in die Oeffentlichkeit gebracht worden sei. Aus diesen Gründen habe ich geglaubt, den Gegenstand in meinem Bericht nicht erwähnen zu dürfen, so sehr ich auch gewünscht hätte, zur allgemeinen Anwendung des Verfahrens durch Erwähnung desselben etwas beizutragen. Dass die Veröffentlichung nun durch den Autor selber erfolgt ist, verdient gewiss allseitige Anerkennung seiner Fachgenossen.

Marienberg bei Bensheim, 22. März 1876.

139. E. Wroblewsky: Die Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols.

(Eingegangen am 30. März.)

Durch Bromiren des Acetoxylids und durch Behandlung des Produktes mit KHO hat Genz (diese Ber. III, 225) das Bromoxylidin erhalten. Beim Durchleiten von NHO^2 durch eine alkoholische Lösung dieses Bromoxylidins habe ich ein neues Bromoxylol dargestellt. Dasselbe siedet bei 204°, erstarrt nicht bei —20° und hat bei 20° das spec. Gew. 1.362. Beim Fractioniren des rohen Bromoxylols wurde nebenbei auch eine kleine Portion eines Dibromoxylols, $C^8 H^8 Br^2$, welches bei circa 252° siedete, isolirt. Dieses Dibromoxylol ist gleichfalls flüssig und erstarrt nicht bei —20°.

Aus dem so gewonnenen Bromoxylol versuchte ich nach der Methode von Fittig das Trimethylbenzol darzustellen, zu welchem Zwecke ich eine Lösung von $C^8 H^9 Br$ und von $CH^3 J$ in Aether mit Natrium behandelte. Nach zweiwöchentlichem Erwärmen sah die Oberfläche der Natriumstücke stark verändert aus und es wurde aus dem Produkte durch Destillation ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher jedoch auch nach anhaltendem Fraktioniren keine Neigung zu einem constanten Siedepunkte zeigte. Analoge Resultate erhielt ich bei Anwendung von $CH^3 Br$. Ganz anders verhält sich zu Natrium ein

[1]) Hr. Wunder, dem ich Obiges zur Einsicht mittheilte, giebt hierüber den Aufschluss, dass die Tafeln anfangs öffentlich ausgelegt gewesen, aber immer von Besuchenden mitgenommen worden seien. Es sei deshalb nothwendig geworden, die noch übrigen Tafeln im Innern des Ausstellungsschrankes niederzulegen.

Gemisch von $C^8 H^9 Br$ und $C^2 H^5 Br$. Schon nach eintägigem Erwärmen verwandelt sich das Natrium in ein feines Pulver und man erhält nach dem Abdestilliren einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C^6 H^3 (C^2 H^5)(CH^3)^2$, welcher constant bei 185° siedet, bei —20 flüssig bleibt und bei 20° das spec. Gew. 0.861 besitzt. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes vermittelst Chromsäure findet eine heftige Reaction statt; es bildet sich aber hierbei keine feste Säure und das wässerige Destillat enthält nur Essigsäure. Wendet man aber zur Oxydation HNO^3 an (1 Vol. HNO^3 und 2 Vol. $H^2 O$), so verschwindet nach zwanzigstündigem Erwärmen die ölige Schicht vollkommen und die Flüssigkeit setzt nach dem Erkalten eine bedeutende Menge einer festen Säure ab. Die ganze Menge des so erhaltenen Produktes wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei in das wässerige Destillat eine kleine Quantität einer bei 166° schmelzenden Säure, mit allen Eigenschaften der Mesitylensäure, überging. Die in der Retorte zurückgebliebene, mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure löste sich nicht im kalten Wasser und schied sich aus kochendem Wasser in Nadeln ab. Letztere, durch Behandlung mit Sn und HCl und durch mehrmalige Krystallisation gereinigt, schmolzen bei 288°; sie lieferten ein in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Bariumsalz, welches, über $H^2 SO^4$ getrocknet, die Zusammensetzung $C^9 H^6 O^4 Ba + H^2 O$ besass.

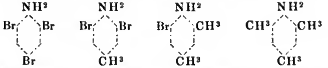
Alle diese Eigenschaften entsprechen vollkommen der Oxyuvitinsäure, woraus zu folgern ist, dass ich es mit einem Homologen des Mesitylens zu thun hatte.

Da es mir nicht gelungen ist, das Mesitylen selbst aus Bromoxylol, weder mit $CH^3 J$, noch mit $CH^3 Br$ darzustellen; so hoffte ich bei Anwendung eines Gemisches von $CH^3 J$ mit dem entsprechenden Jodxylol dieses Ziel zu erreichen. Da indessen bei meinen Versuchen das Bromxylol sich stets ganz analog dem Metabromtoluol verhielt, welches letztere gleichfalls nur bei Anwendung von $C^2 H^5 Br$ in eine glatte Reaction einging; so forderte ich zunächst Hrn. Rymowicz auf, die Reaction zwischen Metajodtoluol und $CH^3 J$ zu untersuchen.

Rymowicz hat eine ätherische Lösung von 43 Gr. $C^7 H^7 J$ (bereitet nach Beilstein und Kuhlberg) mit den äquivalenten Quantitäten von $CH^3 J$ und Na während einer Woche erwärmt. Die Einwirkung war eine sehr langsame und blieb unvollkommen. Nach der Destillation des Produktes über Na wurde ein äusserst unbeständig siedender Kohlenwasserstoff erhalten, so dass nur circa 2 Gr. ziemlich constant bei 140—142° siedeten. Durch Oxydation des bei circa 140° siedenden Theiles mit Chromsäure wurde Isophtalsäure erhalten; sie schmolz über 300°, sublimirte und lieferte ein Bariumsalz mit drei Mol. $H^2 O$ von der Zusammensetzung $C^6 H^4 (CO^2)^2 Ba + 3 H^2 O$. Es ist also Isoxylol entstanden, jedoch nicht glatt und neben vielen

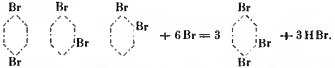
Nebenprodukten. Mit der Synthese des Mesitylens bin ich noch gegenwärtig beschäftigt.

Ich erlaube mir nun die gewonnenen Resultate zusammenzustellen. Das Bromoxylidin hat offenbar eine dem Tribromanilin, dem Dibromtoluidin und dem Amidomesitylen analoge Constitution:

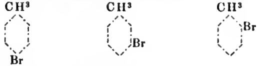


Für alle diese Verbindungen ist die Lagerungsformel mit Sicherheit bestimmt. Das Xylidin hat die Constitution 1, 3, 4. Dieses ist wahrscheinlich, weil erstens das analoge Bromoxylol bei der Substitution des Br durch CH^3 Pseudocumol liefert, und weil zweitens bei der Destillation der Paraamidotoluylsäure mit Kalk das Orthotoluidin entsteht.

Die Bildung zweier isomeren Verbindungen bei dem Bromiren oder Nitriren des Xylols wurde bis jetzt noch niemals beobachtet. (Würtz hat die Bildung zweier Xylenole beobachtet; jedoch hat Würtz, so wie auch ich, mit dem rohen Xylole gearbeitet, zu einer Zeit, wo die Untersuchungen von Fittig noch nicht bekannt waren.) Die jedesmalige Bildung einer einzigen Verbindung aus dem Isoxylol kann auf folgende Weise erklärt werden. Bei dem Bromiren der drei isomeren Dibrombenzole bildet sich, wie ich gezeigt habe, (Diese Ber. VII, 1060) stets ein und dasselbe Tribrombenzol mit dem Schmelzpunkt 44°.



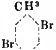
Hierdurch entsteht aus allen drei Isomeren eine Verbindung vom Typus des Pseudecumols. Aehnlich verhält es sich bei den Derivaten des Toluols. Die drei isomeren Bromtoluole:



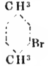
liefern beim Bromiren die Dibromtoluole:


(Fittig) Schmelzp. 108°


(Wroblewsky) flüssig


(Janasch) flüssig

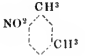
Die von mir und Janasch erhaltenen Dibromtoluole sind offenbar identisch. Es bildet sich also auch hier stets ein Derivat vom Typus des Pseudocnmols. Für das Xylol findet Aehnliches statt; das Para- nnd das Metaxylol liefern beide beim Bromiren und nachfolgender Substitution des Br durch CH^3 — Pseudocumol:

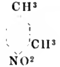




Die Orthoverbindnng ist nicht bekannt.

Es ist nun klar, dass das Metaxylol beim Nitriren keine zwei isomere Derivate liefern kann, da es dabei zur Erreichung des Typus 1.3.4 strebt:

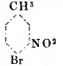




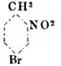
Findet dagegen die Substitution in einem Biderivate des Benzols mit zwei verschiedenen Gruppen statt, so ist die gleichzeitige Bildnng zweier isomeren Verbindungen mit der Constitution 1.3.4 sehr häufig. So liefert zum Beispiel das Parabromtoluol:



beim Nitriren



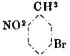
und



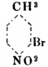
und, nach meinen Untersnchungen, das Metabromtoluol



neben



anch wahrscheinlich (?)



obgleich Graebe die Bildung dieses zweiten Isomeres verneint.

Das Orthobromtoluol ist in dieser Richtung noch nicht untersucht.

St. Petersbnrg, Laboratorinm des technolog. Institnts.

140. Fr. Palm: Ueber β-Naphtylamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Für das vor Kurzem von Liebermann und Scheiding beschriebene β-Naphtylamin ist bisher nur die Isomerie mit dem früher bekannten Naphtylamin, nicht aber die Zugehörigkeit zu den schon bekannten Gliedern der β-Naphtalinmonosubstitutionsprodukte experimentell bewiesen worden. Letzteren Beweis direct zu führen und sich dadurch unabhängig von den Hypothesen über die Constitution des Naphtalins zu stellen, erschien schon deshalb wichtig, weil augenblicklich, der theoretischen Anschauung entgegen für das Monochlornaphtalin drei Isomerieen vorliegen, da das von Atterberg[1]) kürzlich beschriebene flüssige Monochlornaphtalin nach ihm mit dem gewöhnlichen isomer, jedenfalls aber verschieden ist von dem von Lagermark und Ramarenko[2]), welches ein fester, schön krystallisirter bei 61° schmelzender Körper ist. Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass diese drei Isomerieen sich auf zwei reduciren werden, indem wohl entweder eins der flüssigen sich als Gemisch oder Atterberg's flüssiges sich als überschmolzenes β-Chlornaphtalin erweisen dürfte.

Der Nachweis der Zugehörigkeit des β-Naphtylamins zur β-Gruppe konnte durch Ueberführung desselben in β-Naphtol erbracht werden, und da die Benutzung der Diazoverbindung alsdann auch den Weg zur Darstellung bisher unbekannter β-Monosubstitutionsprodukte öffnen musste, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann die Untersuchung unternommen trotz der Schwierigkeit, welche die Darstellung grösserer Mengen β-Naphtylamins nach dem bisherigen Verfahren darbietet.

β-Naphtol. Zur Darstellung des schwefelsauren Diazonaphtalins wurde β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Wasser zu einem Brei angerührt und durch diesen bis zur klaren Lösung salpetrige Säure geleitet. Aus der Flüssigkeit schied sich nach Zusatz von Aetheralkohol das schwefelsaure Diazonaphtalin in feinen, schwach gelb gefärbten, explosiven Nadeln aus. Dieselben gaben beim Kochen mit Wasser neben geringen Mengen eines rothen Farbstoffes, der durch Filtration getrennt wurde, eine beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen, weissen Blättchen sich ausscheidende Substanz, die sich bei der Untersuchung als β-Naphtol erwies. Sie war stickstofffrei, löslich in Kalilauge, aus der Lösung durch Säuren fällbar, schmolz bei 122° und gab mit den bekannten

---

[1]) Diese Ber. IX, 316.

[2]) Privatmittheilung.

Oxydationsmitteln keine Farbenreaction. Bei der Analyse wurden gefunden 82.98 pCt. C und 5.83 pCt. H (ber. 83.33 pCt. C und 5.53 pCt. H).

β-Bromnaphtalin. Die schwefelsaure Diazoverbindung für sich oder die bei der Diazotirung erhaltene Flüssigkeit gab mit Bromwasser nach vorhergehender Trübung ein in gelben, krystallinischen Flocken sich ausscheidendes Perbromid. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dasselbe ziemlich beständig, doch entwickelt es beim Trocknen im Exsicator langsam Brom, weshalb auf eine Analyse desselben verzichtet wurde. Beim Kochen mit Alkohol wird es unter Stickgasentwickelung mit gelbrother Farbe gelöst. Die mit Wasser versetzte Lösung gab ein halbflüssiges rothes Produkt, welches allmählig fest wurde und sich zwischen Papier auspressen liess. Der Pressrückstand wurde aus Spiritus mit Thierkohle umkrystallisirt, das Presspapier mit Wasser destillirt. Aus beiden Operationen wurde schliesslich dasselbe Produkt in schönen, weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Dieselben schmelzen bei 68° und sind β-Monobromnaphtalin.

Es ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und giebt mit oxydirenden Agentien keine Farbenreaction.

(Gef. 58.22 pCt. C, 3.28 pCt. H und 38.49 pCt. Br,
ber. für $C_{10}H_7Br$ 57.97 pCt. H, 3.38 pCt. H und 38.64 pCt. Br.)

Von dem bisher bekannten α-Monobromnaphtalin, welches eine bei 277° siedende Flüssigkeit ist, unterscheidet es sich also wesentlich.

β-Chlornaphtalin. Diese Verbindung ist in der Zwischenzeit schon von Lagermark und Ramarenko durch Behandeln von β-Naphtol und von β-Naphtalinsulfosäure mit PCl^5 erhalten worden. Ich erhielt sie durch Zersetzung des salzsauren Diazonaphtalins (einer dem schwefelsauren Diazonaphtalin sehr ähnlichen Verbindung), beim Kochen mit rauchender Salzsäure zunächst als eine mit einem rothen Farbstoff verunreinigte Masse. Beim Auflösen in Alkohol blieb der Farbstoff zurück, während das Filtrat auf Wasserznsatz bis zur Trübung schöne, weisse Blättchen abschied, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt bei 61° zeigten. Gef. 21.0 pCt. Cl, ber. 21.8 pCt.

Die bisher bekannten Naphtalinmonosubstitutionsprodukte beider Reihen gestatten jetzt zu behaupten, dass die Schmelzpunkte der β-Reihe im Allgemeinen höher als die der α-Reihe liegen. In der folgenden Tabelle sind die bisher vergleichbaren Derivate zusammengestellt; nur 2 der 14 aufgeführten Verbindnngen schmelzen in der α-Reihe höher:

Schmelzpunkte:

	α-Reihe.	β-Reihe.
$C_{10}H_7Cl$	flüssig	61° C.
$C_{10}H_7Br$	flüssig	69°
$C_{10}H_7Cy$	37°	66°
$C_{10}H_7.OH$	94°	122°
$C_{10}H_7.OC_2H_5$	flüssig	33°
$C_{10}H_7.OC_2H_3O$	flüssig	60°
$C_{10}H_7.SH$	flüssig	137°
$C_{10}H_7.NH_2$	50°	112°
$C_{10}H_7.NH.C_2H_3O$	159°	132°
$C_{10}H_7.CO_2H$	161°	181°
$C_{10}H_7.COCl$	flüssig	43°
$C_{10}H_7.CONH_2$	204°	192°
$C_{10}H_7.CO.C_6H_5$	75°	82°
$C_{10}H_7.SO_2Cl$	66°	76°

Berlin, Organ. Laboratorinm d. Gewerbeakademie.

141. Heinrich Struve: Ueber Gase in den Früchten.

(Eingegangen am 31. März.)

Auf Seite 65 der Berichte dieses Jahres wurde ans der Sitzung der Pariser Academie vom 6. December die Beobachtung der HH. G. Lechartier und F. Bellamy erwähnt, „dass Früchte, welche bei Abschluss von Sauerstoff aufbewahrt werden, Kohlensäure entwickeln nnd gleichzeitig Alkohol bilden. Diese Gährung dauert kürzere oder längere Zeit".

Diese Mittheilung veranlasst mich, auf einige ähnliche Erscheinungen aufmerksam zn machen, die ich im Verlauf einer grösseren, znsammenhängenden Arbeit: „Ueber osmotische Erscheinungen bei Pflanzen- und Thierzellen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether" zn beobachten Gelegenheit hatte nnd auf die ich bei verschiedenen Anlässen hinweisen konnte.

Behandelt man nämlich junge Weinblätter in einem geeigneten Apparate mit Aether, so findet augenblicklich eine mehr oder weniger starke Gasentwickelung statt. Mit der weiteren Entwickelung der Blätter nimmt diese Erscheinnng ab, um schliesslich bei Herbstblättern vollständig aufzuhören. Werden in gleicher Weise Weintrauben mit Aether behandelt, so findet durchaus keine Gasentwickelung statt. Hieraus darf man aber ja nicht schliessen wollen, dass in den Beeren keine Lnft eingeschlossen sei. Dieses wäre durchaus falsch. Giebt man nämlich eine Weintraube in ein Glas mit luftfreiem, destillirten

Wasser, so dass sie vollständig von Wasser überdeckt ist, und bringt man dann dieses Glas unter die Luftpumpe, so sieht man bei vorsichtigem Auspumpen der Luft aus den einzelnen Beeren sich mehr oder weniger rasch einzelne Gasblasen entwickeln. Hört man mit dem Pumpen auf, so entweichen auch keine Galblasen mehr. Beginnt man nach einigen Stunden wieder das Pumpen, so findet wiederum eine mehr reichliche Gasentwickelung statt. Hat man nun noch den ganzen Apparat so hergerichtet, dass die ausgepumpte Luft durch einen Liebig'schen Kaliapparat, der mit Barytwasser gefüllt ist, hindurchstreichen muss, so findet in diesem eine überaus starke Trübung statt, ein Zeichen von ausgeschiedener Kohlensäure. Gehen anfangs noch einzelne Gasblasen durch den Absorptionsapparat ganz hindurch, so werden die späteren vollständig absorbirt. Diese Entwickelung von Kohlensäure dauert lange fort, und wenn man nur vorsichtig mit dem Auspumpen ist, so kann man es dahin bringen, dass keine einzige Beere platzt. Alle Beeren schwellen etwas auf, es findet ein osmotischer Process mit dem Wasser statt, und im Innern vieler gut erhaltener Beeren bemerkt man nach einiger Zeit eine Luftblase. Wenn man schliesslich den Versuch unterbricht, so findet man im Wasser Spuren von Alkohol mit Hefenzellen. Nimmt man dagegen die mikroskopische Untersuchung der einzelnen ganzen Beeren vor, so findet man im Innern derselben keine Hefenzellen, wenngleich aus dem Innern derselben auch Alkohol abgeschieden werden kann.

Sowie aber die Beere zerplatzt war, so zeigen sich zumal auf der aufgeplatzten Stelle Hefenzellen in reichlichster Menge.

Während Wochen lässt sich dieser Process ohne Unterbrechung fortsetzen, und erst schliesslich treten im Wasser, das trübe wird, Schimmelbildungen ein.

In diesem Versuch finden wir eine neue Bestätigung des von Doppeng und mir im Jahre 1847 schon ausgesprochenen Ansicht über die Bedeutung der Hefenzellen für die Gährung der Trauben. Jetzt, wo wir schon im Frühling sind, hoffe ich diese Versuche wieder aufzunehmen und fortzusetzen.

Schliesslich möchte ich noch hinzufügen, dass in Bezug der Gasentwickelung aus Pflanzen unter Einwirkung von Aether ein auffallendes Beispiel die Pilze aus der Familie *Bovista* geben. Uebergiesst man diese Pilze, bevor sie noch zur Sporenbildung gekommen sind, mit Aether, so findet eine so lebhafte Gasentwickelung statt, dass der Aether gleichsam in kochende Bewegung kommt. Nach einigen Augenblicken hört diese Erscheinung ganz auf, und nun beginnt der osmotische Process, der eine Reihe von neuen Erscheinungen hervorruft, die von mir eingehender verfolgt worden sind.

Tiflis, 18. März 1876.

Correspondenzen.

142. A. Henninger, aus Paris, 28. März 1876.

Akademie, Sitzung vom 13. März.

Hr. Boussingault legt der Akademie eine Abhandlung über die Kieselung und Kohlung des Platins und verwandter Metalle vor; er zeigt, dass Platin, Palladium, Iridium und Ruthenium, welche, wie bekannt, leicht Silicium aufnehmen, selbst bei hoher Temperatur sich nicht mit Kohlenstoff zu verbinden vermögen; dass ferner Kieselsäure bei sehr hoher Temperatur durch Kohle reducirbar ist. In einer Mischung von Kieselerde und Zuckerkohle findet man jedoch nach dem Erhitzen kein Silicium, da dasselbe durch das gleichzeitig gebildete Kohlenoxyd fortgeführt wird; ein Platinblech, welches man in der Entfernung von 1 Ctm. von der Mischung den entweichenden Gasen aussetzt, nimmt in der That Silicium auf. Wenn daher die oben genannten Metalle sich beim Glühen mit Kieselerde und Kohle mit Silicium verbinden, so beruht dieser Process keineswegs auf einer Reduction der Kieselerde durch das Metall oder durch die Kohlenverbindungen der Metalle, wie Berzelius angenommen hatte, sondern die Metalle fixiren einfach das durch Kohle reducirte Silicium.

Hr. Lorin giebt heute im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die Darstellung der Ameisensäure durch Erhitzen von Oxalsäure (krystallisirter oder wasserfreier) mit mehratomigen Alkoholen (Glycerin, Erythrit, Dulcit, Mannit) an, dass sich nach sehr häufig wiederholtem Zusatz von Oxalsäure, wenn also der mehratomige Alkohol mit Ameisensäure möglichst gesättigt ist, zuletzt neben Kohlensäure viel Kohlenoxyd, oder in bestimmten Fällen sogar reines Kohlenoxyd entwickelt. Diese Entwickelung von Kohlenoxyd, welche bei einer Temperatur von 130—135° stattfindet, schreibt Hr. Lorin der Zersetzung der Formine zu, deren Existenz er in den mit Ameisensäure gesättigten mehratomigen Alkoholen annimmt, und er will hierin eine neue Charakteristik der mehratomigen Alkohole gefunden haben.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. März.

Hr. A. Pabst hat durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Amylchlorid und Toluol ein bei 203—205° (nicht corrig.) siedendes Amyltoluol $C_6 H_4 (CH_3) (C_5 H_9)$ bereitet. Dasselbe bleibt bei —20° noch flüssig; seine Dichte bei 0° beträgt 0.8945 und sein Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 70° 0.0008. Mit Brom liefert es ein unkrystallisirbares Substitutionsprodukt. Bei der Oxydation durch Chromsäure liefert es keine Terephtalsäure.

Hr. E. Grimaux hat den der Terephtalsäure entsprechenden Dialdehyd $C_6 H_4 (COH)_2$ dargestellt, indem er Paratollylenchlorid $C_6 H_4 (CH_2 Cl)_2$ mit Bleinitrat und Wasser erhitzt. Derselbe krystallisirt in langen, feinen, weissen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Alkohol nnd Aether nehmen ihn leicht anf. Er ist mit den Wasserdämpfen flüchtig; sein Schmelzpunkt liegt bei 114°.

Hr. Grimanx macht ferner einige Bemerkungen zu einer Arbeit von Klimenko über die Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösnng von Milchsäure. Letzterer Chemiker hat in dieser Reaction eine krystallisirte Substanz von der Formel $C_5 H_5 Br_3 O_3$ erhalten, welche er als eine Verbindnng von Lactid mit Bromal betrachtet. (Journal f. prakt. Chem. (2) XIII, p. 98.) Nun hat Hr. Grimanx früher bei der Einwirkung von Brom auf wässrige Milchsäure die Bildnng von Tribrombrenztraubensäure beobachtet; er hält es daher für sehr wahrscheinlich, dass der Körper von Klimenko nichts anderes ist als Tribrombrenztraubensäureäthyläther, dessen Zusammensetzung er besitzt, und das umsomehr, als er durch Alkalien in Bromoform nnd Oxalsäure gespalten wird. Tribrombrenztranbensänre liefert bekanntlich dieselben Produkte.

Aus der Nnmmer 6 des Bulletin de la Société chimique habe ich einer Arbeit der HH. Ch. Girard und E. Willm über die Einwirkung des Anilinchlorhydrats auf flüssiges (Ortho) Toluidin bei 280° Erwähnung zu thun. Das Reactionsprodukt ist sehr complexer Natur, da die Reaction in Wirklichkeit so verläuft, als hätte man die beiden Alkaloïde in Freiheit gemengt mit ihren Chlorhydraten angewandt. Andererseits enthielt das Orthotoluidin eine geringe Menge Paratolnidin, so dass sich in dem Reactionsprodukte anch Verbindungen des letzteren vorfinden.

Die Verfasser beschreiben das Verfahren, welches sie zur Trennung der verschiedenen Produkte erdacht haben, dessen Beschreibnng jedoch hier keinen Platz finden kann. Sie haben folgende Verbindungen isolirt:

	Schmelzpunkt.	Siedepunkt (nicht corrig.)
Diphenylamin	55°	294°
Phenylparacresylamin	87—88°	307—308°
Diparacresylamin	82°	323°
Phenylorthocresylamin oder vielleicht Orthoparadicresylamin	41°	297—299°
Diorthocresylamin	flüssig	304—308°

Hr. P. Miquel beschreibt einige Sulfoharnstoffe (Phenylacetyl-, Phenylbenzoyl- und Benzylbenzoylharnstoff), welche er durch directe Verbindung des Acetyl- und Benzoylsulfocarbimids mit Phenylamin oder Benzylamin bereitet.

Akademie, Sitzung vom 20. März.

Hr. Boussingault hat bei den letzten Ueberschwemmungen das Wasser der Seine am 18. März auf Ammoniak und Salpersäure geprüft und per Liter

0.00033 Ammoniak und

0.0012 Salpetersäure = 0.0022 Salpeter

gefunden.

Vergleicht man diese Zahlen mit den Ergebnissen der Wasseranalysen von 1856, 1857 und 1859, so sieht man, dass das Seinewasser am 18. März 1876 beträchtlich mehr Ammoniak, dagegen weniger Kaliumnitrat enthielt.

In dem Seinewasser waren am 18. März 0.210 feste Stoffe per Liter suspendirt.

Bekanntlich nimmt bei steigender Temperatur der weniger brechbare Theil des Spectrums, welches das Chlorcalcium zeigt an Stärke ab, während die blaue Linie bedeutend glänzender wird.

Hr. Lockyer hat nun beobachtet, dass die Lichtintensität der blauen und der zwei violette Linien (H_1 und H_2), welche das Calcium in dem elektrischen Bogen zeigt, ebenfalls von der Temperatur, d. h. der Stromstärke abhängig ist. Es ist ihm gelungen, durch Anwendung hinreichend mächtiger Batterien und Inductoren der blauen und der zwei violetten Linien dieselbe relative Intensität wie im Sonnenspectrum zu geben, worin die blaue Linie bekanntlich schwach ist. Er konnte die blaue Linie sogar ganz zum Verschwinden bringen.

---

143. R. Gerstl, London, den 31. März 1876.

Ein Vortrag über „Analyse von Trinkwasser" und Discussion über diesen Gegenstand beschäftigten die zwei vorletzten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft. Vor mehreren Jahren haben Frankland und Armstrong die wichtigeren Methoden für Trinkwasserbestimmung untersucht und sind zu dem Schlusse gekommen, dass die von ihnen vorgeschlagene Verbrennungsmethode die einzige zuverlässige wäre[1]). Die zwei Hauptpunkte, welche diese Methode im Auge hat, sind erstens Bestimmung gegenwärtig vorhandener organischer Beimengungen und zweitens Nachweis früherer Verunreinigungen durch thierische und pflanzliche Abfälle. Der erstere Punkt wird durch Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs erreicht. Um sich über die Genauigkeit dieser Bestimmungsart Klarheit zu verschaffen, wurden gewogene Mengen organischer Substanzen von bekannter

[1]) Journ. Chem. Soc. 1868, p. 77.

Zusammensetzung reinem Wasser zugesetzt, und dieses wird dann analysirt; es ergab sich, dass der mittlere Fehler $\frac{1}{12}$ der Gesammtmenge nicht überschritt.

Zweck von Frankland's diesmaligem Vortrag war, analytische Belege, welche er durch die Analyse mehrerer tausend Wasserproben erhalten hatte, für die Vortheilhaftigkeit der von ihm und Hrn. Armstrong angegebenen Methode an den Tag zu legen. Nahezu 800 einzelne Analysen (C und N) von Proben der acht Wasserwerke, welche London mit Trinkwasser versorgen, waren als Curven tabellirt. Es ging aus denselben hervor, dass erstens das von der Kento-Gesellschaft gelieferte, aus tiefen Quellen stammende Wasser, viel geringeren Gehalt an organischem Kohlenstoff und organischem Stickstoff besitzt, als das Wasser jener zwei Werke, die ihren Bedarf von dem Leaflusse sich verschaffen, während dieses wieder reiner als das der fünf Themse-Gesellschaften ist; zweitens, dass die Menge der organischen Beimengungen des Wassers der letzteren fünf Bezugsquellen mit der Jahreszeit wechselt, dass sie z. B. im Spätherbste regelmässig grösser ist als im Sommer. Die Curven deuteten ferner den Unterschied in der Filtrircapacität der letztgenannten fünf Wasserwerke an.

Der Vortragende erwähnt sodann einige Verbesserungen in der in Rede stehenden Bestimmungsmethode, die seit der vorher angeführten Veröffentlichung eingeführt worden sind, und von denen die wichtigste das Verdampfen unter einer Glasdecke ist; diese letztere Modification reducirt die Luftmenge, mit der das zu verdampfende Wasser in Berührung kommt, auf ein Minimum.

Schliesslich besprach Hr. Frankland die Werthlosigkeit des von Wanklyn, Chapman und Smith beschriebenen „Albuminoïdammonia"-Processes (der nur den Stickstoff bestimmt) und summirte die Vortheile der Verbrennungsmethode in den folgenden Punkten:

1) Die Verbrennungsmethode, obgleich etwas mühselig, ist gegenwärtig das einzige Verfahren, das vertrauenswürdigen Aufschluss über die organischen Stoffe in Trinkwasser liefert.

2) Es ist die einzige Methode, die eben auch nur behauptet, den organischen Kohlenstoff zu bestimmen.

3) Der mittlere analytische Fehler ist so gering, dass er für praktischen Zweck ganz übersehen werden kann.

4) Kein anderer Process erschliesst das Verhältniss von Kohlenstoff zu Stickstoff; eine Aufklärung in dieser Beziehung wäre von der höchsten Wichtigkeit in der Frage über den Ursprung der organischen Verunreinigungen.

5) Die Verdampfung des Wassers kann nunmehr ohne Schwierigkeiten und in verhältnissmässig kurzer Zeit fertig gebracht werden.

Der Vorsitzende, Hr. Abel, hob hervor, dass drei, im Vortrage behandelte Fragen, besondere Aufmerksamkeit erheischten, — erstens,

inwiefern der Verbrennungsprocess zuverlässig sei; zweitens, ob das Albuminoïdammonia-Verfahren denn wirklich ganz unbrauchbar wäre; drittens, was der Werth der Evidenzen sei, aus denen eine vorhergegangene Verunreinigung durch Cloakenstoffe geschlossen würde. Hr. Abel giebt zu, dass der C und N im Verdampfungsrückstande mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden könne, allein, wäre man gewiss, ob dieser Rückstand allen Kohlenstoff und Stickstoff der genommenen Wasserprobe enthielte? Kann nicht während der Verdampfung ein Theil der organischen Stoffe oxydirt und so fortgeschafft werden? Würde nicht ein Theil der in Anwendung gebrachten Schwefligsäure zu Schwefelsäure, die dann etwas organische Materien zerstörte und verflüchtigbar machte? Ist es bewiesen, dass die Schwefligsäure die Nitrate, die wohl in den meisten Fällen vorhanden wären, entfernte, selbst wenn man Eisenchlorid zusetzte? Was den Albuminoïdammonia-Process betrifft, so wäre es in der That schwierig zu sagen, was dessen Angaben wirklich bedeuten, allein wenn man dieselben im Zusammenhange mit den unorganischen Bestandtheilen, der Quelle und der Geschichte des Wassers in Betracht zieht, so besitzt derselbe einen entschiedenen Werth bezüglich der Entscheidung der Güte eines Wassers.

Hr. Wanklyn sprach sich so ziemlich im selben Sinne, wie der erste Redner aus, nur bestreitet er auch noch die Verlässlichkeit des Verbrennungsprocesses. Er glaubt, dass der Fehler bedeutend grösser als vom Vortragenden angegeben sei. Die Ansicht, dass die Gegenwart von Nitraten eine vorherige Verunreinigung mit Cloakenstoffen beweist, sei eine gänzlich unhaltbare, — reinste Arten von Wasser enthielten oft Nitrate, während manches schmutzige frei von selben ist.

Die HH. Letheby und Tidy verwarfen die Verbrennungsmethode, hauptsächlich wegen der Manipulationsschwierigkeiten.

Hr. Russell ist entschieden der Meinung, dass wo es sich um Präcision handle, die Methode von Frankland und Armstrong zu befolgen wäre; in Fällen, wo es einfach darauf ankommt, ob ein Wasser trinkbar sei oder nicht, leiste der Albuminoïdammonia-Process hinreichend guten Dienst.

Hr. Voelcker sieht nicht ein, wozu ein mühsamer analytischer Process ausgeführt werden soll, wenn das erlangte Resultat — wie correct es auch sei — eben zu nichts nutze wäre, denn aus der Menge des Kohlenstoffs und Stickstoffs liesse sich unmöglich etwas über die Brauchbarkeit oder das Gegentheil eines Trinkwassers sagen. So wäre Wasser, das über Torflager geflossen ist, sicherlich reich an Kohlenstoff, und doch wäre solches Wasser bekanntlich ein brauchbares. Allerdings dürfte man aus dem Auftreten von Phosphaten auf eine stattgehabte Verunreinigung mit Cloakenstoffen schliessen.

Hr. Armstrong bemerkte, dass die Vermuthung einer Oxydation während der Verdampfung durch gewisse Experimente Pasteur's wiederlegt sei. Ebenso grundlos sei es anzunehmen, dass die aus der Schwefligsäure entstandene Schwefelsäure einen Theil der organischen Stoffe in irgend welche flüchtige Formen brächte, — alle bisherige Erfahrung spräche dafür, dass die aus Albuminkörpern mittelst Schwefelsäure abgespalteten Stoffe sehr stabil wären.

Die Aeusserungen der HH. G. Bischof, W. Thorp, Dupré und Friswell liefern mehr oder weniger auf in der Discussion schon vorgebrachte Ansichten hinaus.

Hr. Frankland wiederholte in seiner Erwiederung, seine Gründe für die Vortrefflichkeit der Verbrennungsmethode, und blieb dabei, dass der Albuminoïdammonia-Process absolut werthlos wäre.

In der jüngsten Sitzung der Gesellschaft hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Erstarrungspunkte der Fettsäuren", von W. H. Hatcher. Zahlreiche Versuche erwiesen, dass die Erstarrungspunkte von Mischungen fetter Säuren bedeutend von den durch die Theorie gelieferten Zahlen abweichen.

Hr. Field bestätigte diese Betrachtungen und führte gleichfalls Beispiele für das abnormale Verhalten von Mischungen an; so ist der Erstarrungspunkt einer Mischung von bei 55° C. erstarrender Stearinsäure und Spermacet, das bei 45° C. erstarrt, 42.2° C.

„Ueber Antimonwasserstoff", von F. Jones. Nach keiner der üblichen Methoden gelang es Verfasser ein von Wasserstoff freies Stibin zu erhalten. Was die Reactionen des Gases betrifft, so fand er, dass es durch Schwefel zersetzt wird, —

$$2\,SbH_3 + 6\,S = Sb_2S_3 + 3\,H_2S.$$

Die Einwirkung findet bei 100° C. ziemlich langsam statt, ist aber eine rasche unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, wesswegen sie für photographische Zwecke vorgeschlagen wird.

„Ueber Verwendung von Platin in der Elementaranalyse", von F. Kopfer. Die Substanz wird im Platinschiffe unter Durchleiten von Sauerstoff verbrannt; der vordere Theil der Verbrennungsröhre wird mit Platinschwamm oder wurmförmig gewundenem Platindrath gefüllt.

„Weitere Studien über die Einwirkung organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloïde", von C. R. A. Wright und G. H. Beckett. Narcotin und seine Abkömmlinge, Papaverin und Thebaïn geben mit Essigsäureanhydrid keine acetylirten Edukte; aus Strichnin, Chinin und Chinoïdin entstehen wenig verlässliche amorphe Acetylderivate; bloss Cinchonin und Cinchonidin geben einigermaassen krystallinische Monoacetylabkömmlinge.

Hr. P. F. van H. Roos zeigte einen grossen Krystall von Glycerin vor, den er durch Agitiren reinen, auf etwa —5° C. abgekühlten Glycerins erhalten hatte. Hr. Roos hat Redtenbacher's Fermentversuche mit reinem Glycerin angestellt, allein er fand keine Propionsäure.

Hr. Armstrong bemerkte diesbezüglich, dass auf seine Veranlassnng Hr. Brown in Burton-on-Trent Glycerin mit Bierhefe in Gährnng setzte, dass aber diese Gährung, bei der Bacterien auftraten, nach kurzer Zeit aufhörte und nicht wieder in Gang gebracht werden konnte. Die Gährungserscheinung muss somit wohl auf Rechnung gewisser Beimengungen gesetzt werden.

Unter den Mittheilungen an die Royal Society findet sich eine über „Spec. Vol. von Flüssigkeiten“, von T. E. Thorpe, über welchen Gegenstand eine Notiz bereits in einer früheren Nummer dieser Blätter gegeben wurde. Pierre und Knopp haben aus ihren Untersnchungen über die Trichloride und Tribromide des Phosphors, Arsens und Antimons gefolgert, dass die spec. Vol. dieser letztern Elemente in ihren flüssigen Verbindnngen identisch wären. Ein Gleiches schloss Pierre aus den Tetrachloriden für Zinn, Titan nnd Silicinm. Thorpe's Resultate verneinen diese Ansichten; er findet, dass die spec. Vol. der verschiedenen Glieder einer Elementengruppe mit ihren Atomgewichten zunimmt. In Thorpe's Untersuchungen ist auch Vanadium eingeschlossen. Die erhaltenen Zahlen sind:

Substanz.	Moleculargewicht.	Spec. Vol.
PCl_3	137.38	93.54
$AsCl_3$	181.53	94.64
$SbCl_3$	228.68	97.82
$POCl_3$	153.38	101.58
$VOCl_3$	173.73	106.54
$SiCl_4$	169.94	112.13
$TiCl_4$	191.84	126.03
$SnCl_4$	259.94	131.41

Hervorhebnngswürdig ist, dass die Differenz zwischen den spec. Vol. von $TiCl_4$ und $SnCl_4$ nahezu dieselbe ist, wie die zwischen den spec. Vol. von $POCl_3$ nnd $VOCl_3$, nnd dass analogerweise der Unterschied zwischen den Atomgewichten des Titans und Siliciums derselbe ist, wie der zwischen den Atomgewichten des Phosphors nnd Vanadiums.

Der Verfasser bestimmte ferner die spec Vol. vom Brom- und Jodchlorid, und Bromäthylen und Chlorjodäthylen. Da das Moleculargewicht des Broms nahezu das arithmetische Mittel der Moleculargewichte des Jods und Chlors ist, so erschien es interessant zu erforschen, ob erstens die spec. Vol. dieser Flüssigkeiten sich zu einander

verhielten, wie ihre Moleculargewichte, und zweitens ob das Verhältniss in ihren spec. Vol. in den analogen Verbindungen der zwei Körper unverändert bliebe. Es ergab sich, dass die spec. Vol. des Jodchlorides und Broms nicht gleich sind, und ebenso wenig sind es die des Chlorjod- und Bromäthylens.

Substanz.	Moleculargewicht.	Spec. Vol.
Br	159.90	53.62
J Cl	162.51	56.32
$C_2 H_4 Br_2$	187.90	97.30
$C_2 H_4 JCl$	190.31	101.27.

Den zweiten Punkt betreffend, findet Hr. Thorpe, das Chlorjod und Brom in Verbindungen dieselben spec. Vol. besitzen wie in freiem Zustande.

Nächste Sitzung: Montag, 10. April.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 10. April 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bemerkt, dass es wünschenswerth sei, die Erledignng der Statutenangelegenheit nicht aus dem Auge zu verlieren. Er erinnert daran, dass die letzte ausserordentliche Generalversammlung beschlossen habe, die Abstimmung bezüglich des von der Statutencommission angebrachten Entwurfs zu vertagen, damit die Mitglieder der Gesellschaft Zeit und Gelegenheit finden, Vorschläge zu machen, welche bei der endlichen Entscheidung der Frage noch verwerthet werden könnten. In der letzten ausserordentlichen Generalversammlung seien bereits mehrere solche Vorschläge gemacht worden, allein dieselben könnten dem gegenwärtig bestehenden Statut nach nur dann der Abstimmung unterbreitet werden, nachdem sie von zehn Mitgliedern nnterzeichnet, vier Wochen vor der neu anzuberaumenden ausserordentlichen Generalversammlung zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht worden seien. Einige der in der letzten Generalversammlung gemachten Vorschläge seien nun allerdings seitdem statutengerecht formulirt bei dem Secretariat eingelaufen, andere aber seien noch nicht in ähnlicher Weise perfect geworden. Zur endlichen Regelung dieser Angelegenheit empfiehlt es sich, dass die Gesellschaft einen Theil der ersten Maisitzung (Mai 8.) dazu verwende, die Vorbereitungen für die Abstimmungen bezüglich der Statutenangelegenheit zu erledigen. Er ersuche daher sämmtliche Mitglieder der Gesellschaft, irgend welche Vorschläge, welche sie noch zu machen wünschen, geeignet formulirt und gezeichnet bis zu dem angeführten Termin dem Secretariat einzusenden. Der Vorstand der Gesellschaft werde dann Sorge tragen, sämmtliche Vorschläge zur Kenntniss der Mitglieder zu bringen und eine neue ausserordentliche Generalversammlung anzuberaumen, in welcher, so hoffe er, das neue Statut noch vor Beginn der grossen Ferien endgültig festgestellt werden könne.

Der Präsident begrüsst die auswärtigen in der Sitzung anwesenden Mitglieder, die Herren V. Meyer, V. v. Richter, Tollens und Wallach und den als Gast anwesenden Hrn. Briegleb.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Professor W. Ebstein, | in Göttingen,
Dr. F. Bente, Assistent am agricultur-chem. Laboratorium | in Göttingen,

Wilhelm Eitner, Director der Versuchsstation für Lederindustrie, VI. Gumpendorfer Strasse 89, Wien,

F. Forster, Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Zürich,

Ralph Waldo Emerson Macivor, Lecturer on Chemistry in Ballarat near Melbourne, Victoria; Adresse care of W. J. Clarke Esq., 27 Queen Street Melbourne.

Mittheilungen.

144. Lothar Meyer: Wasserstoffentwickelung durch Zink und Kupfervitriol.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

Bei der Darstellung einer grösseren Quantität feinvertheilten Kupfers nach der Methode von Hugo Schiff[1]) beobachtete ich im vorigen Sommer eine stürmische Gasentwickelung aus der sich stark (über 60° C.) erhitzenden Mischung von Kupfervitriolkrystallen, Zink und Wasser. Eine Analyse zeigte, dass das Gas reiner Wasserstoff war. Diese Wasserstoffentwickelung ist, wie ich nachträglich fand, schon 1840 von Thomas Leykauf[2]) beobachtet und beschrieben worden. Sie findet statt, auch wenn das Kupfersalz vollkommen säurefrei ist; sie wird mit der Zeit schwächer, hört aber auch nach Monaten nicht auf. Hr. Stud. O. Schumann erhielt aus 10 Grm. Kupfervitriol und 10 Grm. Zink[3]), die in einem Kölbchen mit luftfreiem Wasser übergossen wurden, in einigen Tagen mehrere Liter Wasserstoff, ohne dass damit die Entwickelung erschöpft wäre. Ein Gemisch von 100 Grm. Kupfervitriol, 100 Grm. Zink und 200 Grm. Wasser, das ich am 1. August 1875 bereitete, entwickelte bis zum

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1861, Bd. 118, S. 89.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. B. 19, S. 124. Gmelin's Handb. 5te Aufl. Bd. 3, S. 384; 6te Aufl. Bd. 3, S. 601.

[3]) Chemisch rein, von H. Trommsdorff bezogen, in Säuren ohne Rückstand löslich.

10. März d. J., wo der Versuch unterbrochen wurde, fortdauernd geringe Mengen von Wasserstoff.

Die entstehende Lösung enthält nur Zinkvitriol und kein basisches Salz. Hr. Schumann erhielt aus 5 CC. der Lösung 0.606 Grm. ZnO und 1.749 Grm. $BaSO_4$, welch letzterer Quantität 0.608 ZnO aequivalent sind. Der pulverförmige Niederschlag, der sich vom Zink durch wiederholtes Schütteln ablösen lässt, wird nach längerem Stehen schwärzlich grau, nach dem Umschütteln aber wieder kupferroth, während sich ein graues Pulver in der Flüssigkeit suspendirt zeigt, das sich erst nach dem Metallpulver absetzt, also feiner und leichter als dieses ist. Leykauf giebt an, der Niederschlag enthalte Kupferoxyd, was ich nicht bestätigt gefunden habe. Mit ausgekochtem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet bildete derselbe ein graues Pulver, das an kochende verdünnte Salzsäure nur ganz geringe Spuren von Kupfer abgab. Dagegen gingen sehr bedeutende Mengen von Zink und Schwefelsäure in Lösung, während rothes Kupfer (45 pCt. des Pulvers betragend) zurückblieb. Es folgt hieraus, dass der Niederschlag aus Kupfer und basischem Zinksulfat besteht. Letzteres bildet sich bekanntlich auch aus Zink und Zinkvitriol [1]) ohne Gegenwart von Kupfer, das nur die Wirkung zu beschleunigen scheint und zwar ohne Zweifel durch galvanischen Contact. Der Vorgang ist ähnlich dem in den Meidinger'schen Elementen, in denen sich bekanntlich auf dem Zink unlösliches basisches Zinksulfat absetzt, weil nicht die ganze, dem abgeschiedenen Kupfer verbunden gewesene Schwefelsäuremenge zum Zink gelangt, sondern ein Theil derselben in der Kupferlösung zurückbleibt. Ebenso scheint sich in den oben besprochenen Beobachtungen das basische Zinksulfat gebildet zu haben, während sich am Kupfer, nachdem aller Kupfervitriol zersetzt worden, Wasserstoff statt des Kupfers abschied.

Karlsruhe, 15. März 1876.

---

145. A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber Amido- und Diazophosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen. Fünfzehnte Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

In einer früheren Mittheilung [2]) haben wir schon bemerkt, dass die von uns dargestellte Nitrophosphenylsäure durch Zinn und Salz-

[1]) Gmelin, Handb. Bd. 3, S. 22
[2]) Diese Ber. VII, 1311.

säure energisch reducirt wird. Es scheidet sich dabei anfangs eine grosse Menge eines voluminösen, gelben Körpers ab, der aber bei weiterer Reduction wieder verschwindet. Dieser gelbe Körper ist nitrophosphenylsaures Zinnoxydul. Nach Beendigung der Reduction wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das klare, farblose Filtrat eingedampft. Hierbei färbte es sich zuerst gelb und bei weiterer Concentration dunkelroth, zuletzt hinterblieb eine rothe, zähe Masse. Diese wurde mit Alkohol übergossen, darin löste sich der grösste Theil des rothen Körpers und die Amidosäure hinterblieb als grauweisses Pulver. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und aus diesem so lange umkrystallisirt, bis sie vollkommen farblos erhalten wurde. Die Analyse ergab dann:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C	41.62	41.66	
H	4.63	4.86	
P	17.92	—	
N	8.09	7.71	8.51
O	27.75		
	100.00.		

Die Amidophosphenylsäure $C_6H_4 . NH_2 PO(OH_2$ bildet feine, weisse, glänzende Nadeln und ist in Wasser löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 0.43 Theile bei 100° 0.52 Theile der Säure auf. Es löst sich also in heissem Wasser nur wenig mehr als in kaltem, so dass ein mehrmaliges Umkrystallisiren der Säure immer ziemlich langwierig ist. Beim Erbitzen schmilzt die Amidosäure nicht, sondern färbt sich bei 280° blaugrün unter Zersetzung. Dieser grüne Körper ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als grüne, zähe Masse. Erhitzt man die Amidosäure mit Natronkalk, so zerfällt sie in Anilin und Phosphorsäure:

$$C_6H_4NH_2PO(OH)_2 + H_2O = C_6H_5NH_2 + PO(OH)_3.$$

In Salzsäure ist die Säure leicht löslich, ein salzsaures Salz derselben lässt sich aber nicht erhalten. Versetzt man die salzsaure Lösung mit einer Chlorkalklösung, so färbt sie sich dunkelroth (verschieden von der mit Anilin erhaltenen Färbung) und diese Farbe verschwindet nicht wieder, auch nicht beim Kochen. Wahrscheinlich bildet sich so der nämliche rothe Forbstoff, welcher beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Amidosäure entsteht.

Trägt man in eine Lösung von Nitrophosphenylsäure Natriumamalgam ein, so entwickelt sich kein Wasserstoff und die Flüssigkeit färbt sich allmälig dunkelroth. War die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich nach vollendeter Reduction eine ziemlich beträchtliche

Menge von Krystallnadeln aus. Um die gebildete Säure zu isoliren, wurde die Mutterlauge mit Alkohol versetzt, wodurch der Rest des Natronsalzes ausfiel. Dieses war beinah farblos, während das alkoholische Filtrat die rothe Färbung angenommen hatte. Das Natronsalz wurde in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei das entsprechende Bleisalz gefällt, letzteres abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das farblose Filtrat wurde dann mit viel absolutem Alkohol versetzt, wodurch die gebildete Säure in Nadeln ausfiel. Dieselbe zeigte in ihrem Aussehen viel Aehnlichkeit mit der Amidophosphenylsäure. Die Analyse ergab

	gefunden 1	gefunden 2	berechnet für $C_6H_4NH_2PO(OH)_2$	berechnet für $N_2H_2[C_6H_4(PO_3H_2)]_2$
C	41.60	41.51	41.61	41.84
H	4.68	4.95	4.62	4.07

Hieraus ergiebt sich, dass die Säure Amidophosphenylsäure war und nicht Hydrazophosphenylsäure, wie wir zuerst vermutheten. Auch die physikalischen Eigenschaften der Säure stimmten mit der durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltenen überein, wie diese färbte sie sich bei 280° blaugrün und gab mit Chlorkalk in salzsaurer Lösung rothe Färbung.

Die rothe Verbindung, welche sich bei der Reduction mit Natriumamalgam gebildet hatte, ist wahrscheinlich eine Azoverbindung; sie konnte bis jetzt nicht in einem zur weiteren Untersuchung geeigneten Zustand erhalten werden.

Die Amidophosphenylsäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure. Die Alkalisalze lassen sich schwer rein erhalten, da ihre Lösung beim Verdampfen, auch über Schwefelsäure im Vacuum immer roth wird. Die unlöslichen Salze lassen sich dagegen leicht darstellen.

Amidophosphenylsaures Silber $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$ entsteht als weissgelber Niederschlag beim Fällen von amidophosphenylsaurem Ammoniak mit Silbernitrat. Es ist in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich.

Amidophosphenylsaures Kupfer $C_6H_4(NH_2)PO_3Cu$ entsteht als blaugrünes Pulver beim Fällen von neutralisirter Lösung der Amidosäure mit Kupfersulfat. Es ist auch in Essigsäure löslich.

Amidophosphenylsaures Blei $C_6H_4(NH_2)PO_3Pb$. Weisses, amorphes Pulver, wird analog den vorhergehenden Salzen erhalten.

Diazophosphenylsäure.

Eine heisse Lösung von Amidophosphenylsäure in Salpetersäure wurde anhaltend mit salpetriger Säure behandelt und dann eingedampft. Es schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge eines gelben,

krystallinischen Körpers aus, welcher nach dem Abpressen und wiederholtem Umkrystallisiren aus Salpetersäure völlig weiss wurde. Derselbe repräsentirt, nicht wie wir erwarteten, eine Oxysäure, sondern enthielt noch viel Stickstoff und war stark explosiv. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	23.92	23.87
H	3.99	4.10
N	13.96	13.19
P	10.29	10.09
O	47.84	—
	100.00.	

Danach hatte die Verbindung die Zusammensetzung

$$C_6 H_4 N_3 O_3 PO_3 H_2 + 3 H_2 O$$

also die von salpetersaurer Diazophospenylsäure

$$PO_3 H_2 . C_6 H_4 N : N . NO_3.$$

Die Verbindung bildet gut ausgebildete, weisse Prismen und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Die wässrige Lösung ist intensiv gelb, obgleich die Säure ganz farblos. Sie schmilzt bei 188°. Wenige Grade höher erhitzt explodirt sie unter Feuererscheinung. Bei 130° giebt sie 2 Mol. Wasser ab, das dritte aber erst bei einer Temperatur, bei welcher die Säure sich zersetzt. Die wässrige Lösung der Säure giebt keine Salpetersäurereaction, wohl aber, wenn man dieselbe zuvor mit Natron lange kocht. Die Verbindung ist eine zweibasische starke Säure; die Salze derselben sind entweder gelb oder roth.

Kaliumsalz $C_6 H_4 N_3 O_3 PO_3 K_2 + H_2 O$ scheidet sich sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung versetzt. Feine, gelbe Nadeln.

Barytsalz $C_6 H_4 N_3 O_3 PO_3 Ba + 3 H_2 O$. Eine wässrige Lösung der Säure wird mit kohlensaurem Baryt gekocht und das gelbe Filtrat eingedampft. Rothgelbe, glänzende Nadeln. Dieselben verlieren bei 130° das Krystallwasser. Das Salz ist sehr explosiv.

Silbersalz $C_6 H_4 N_3 O_3 PO_3 Ag_2$ fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Säure auf Zusatz von Silbernitrat als schön rothes, amorphes Pulver aus. Es ist in heissem Wasser etwas löslich.

Am auffallendsten ist es, dass diese von uns salpetersaure Diazophosphenylsäure genannte Substanz so sehr beständig ist und auch beim Erhitzen mit Alkalien keine Stickgasentwickelung giebt. Kocht man die Säure mit Natronlauge einige Zeit, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelroth und enthält, wie schon gesagt, salpetersaures Natron. Die freie Diazophosphenylsäure, welche sich hierbei offenbar

gebildet hatte, konnte nicht isolirt werden. Unsere Verbindung lässt sich also nur insofern als Diazoverbindung bezeichnen, als sie zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthält, von denen nur das eine mit einem Kohlenwasserstoffrest in Verbindung steht. Uebrigens hat ja erst kürzlich Ladenburg[1]) Verbindungen beschrieben, in welchen man ebenfalls zwei unter sich gebundene Stickstoffatome annehmen kann, die eine gleiche Beständigkeit, wie in unserer Verbindung zeigen.

---

146. A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber das Verhalten der Phosphorsäure und Nitrophosphenylsäure beim Erhitzen mit Natronkalk.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen sechzehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

Früher hat Mathias[2]) und der eine von uns gezeigt, dass Phosphenylsäure beim raschen Erhitzen für sich in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt:

$$C_6H_5PO_3H_2 = C_6H_6 + PO_3H.$$

Es war nun von Interesse, das Zerfallen der Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat zu untersuchen. Erhitzt man Phosphenylsäure mit einem beträchtlichen Ueberschuss von gepulvertem Kalihydrat in der Silberschale, so bräunt sich die Masse ziemlich schnell am Rande und zuletzt ist die ganze Schmelze fast schwarz geworden. Nach dem Erkalten löst sich dieselbe in Wasser mit sehr dunkler Farbe, die durch Uebersättigen mit Säure nur wenig an Intensität verliert. Aus dieser sauren Lösung liess sich durch Aether weder Phenol noch sonst etwas ausziehen, auch gab sie direct geprüft keine Reaction auf Phenol. Wurde die Schmelze stärker erhitzt, so wurde sie wieder weiss, enthielt dann aber keine organische Substanz mehr, sondern nur noch Phosphorsäure. Danach hielten wir es für wahrscheinlich, dass sich flüchtige Produkte gebildet hätten. Es wurde deshalb Phosphenylsäure, mit Natronkalk gemischt, in einem böhmischen Glasrohr erhitzt, das mit einer Vorlage verbunden war, welche durch Eis gekühlt wurde. Nachdem das Rohr bis zum Glühen erhitzt war, enthielt die Vorlage ausser aus dem Natronkalk stammenden Wasser eine leichte, auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche sich ihrem Siedepunkt, ihrem Geruch und ihrem Verhalten gegen Salpetersäure nach als Benzol verhielt. In dem Rohr liess sich an der Stelle, wo das Gemisch von Natronkalk und Phosphenyl sich befunden, Phosphorsäure in reich-

[1]) Diese Ber. IX, 219.
[2]) Diese Ber. VI, 1070.

licher Menge nachweisen. Die Reaction war also nach der Gleichnng verlaufen:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + H_2O = C_6H_6 + PO(OH)_3.$$

Schmilzt man Benzolsulfosäure mit Kalihydrat, so entsteht bekanntlich Phenol und schwefligsanres Kali.

$$C_6H_5SO_2(OH) + H_2O = C_6H_5OH + HSO_2OH.$$

Es ist charakteristisch für den Phosphor, dass bei Einführnng desselben in den Benzolrest die erhaltene Sänre sich gerade umgekehrt verhält. Der Phosphor hat eine bedeutend grössere Affinität zum Sauerstoff als der Schwefel, deshalb geht beim Zerfallen der Phosphenylsäure die Hydroxylgrnppe zum Phosphor, der Wasserstoff zum Phenyl, während beim Zerfallen der Snlfosäure nmgekehrt der Wasserstoff zum Sulfosänrerest, das Hydroxyl znm Phenyl tritt.

Erhitzt man Nitrophosphenylsänre mit Kalihydrat, so erhält man eine tief dnnkelrothe Schmelze, welche sich in Wasser mit beständiger rother Farbe löst. An Aether giebt diese Lösung den rothfärbenden Körper nicht ab. Derselbe enthält noch Stickstoff nnd ist vielleicht dieselbe Snbstanz, die durch Oxydation der Amidosäure entsteht. Es lässt sich nur schwierig isoliren und ist vorläufig nicht nntersncht. Erhitzt man Nitrophosphenylsäure mit Natronkalk, so enthält die übergehende Flüssigkeit viel Anilin. Wäre die Nitrosäure analog der Phosphenylsänre zerfallen, so hätte sich znnächst Nitrobenzol und Phosphorsänre bilden müssen.

$$NO_2C_6H_4PO_3H_2 + H_2O = NO_2C_6H_5 + PO_4H_3.$$

Nitrobenzol aber geht (wie wir uns durch eigene Versuche überzeugt haben) beim Destilliren über glühenden Natronkalk zum grössten Theil in Anilin über, so dass also anch dieses bei der Nitrosäure ein analoges Zerfallen vorausgesetzt, entstehen musste. Wie wir oben schon angegeben, ist dies in der That der Fall.

Die Amidophosphenylsänre zerfällt (siehe die vorhergehende Abhandlung) beim Erhitzen mit Natronkalk gleichfalls direct in Anilin und Phosphorsänre.

Es lässt sich also dnrch Erhitzen mit Alkali ans den Phosphorderivaten des Benzols bezüglich der Stellung nichts erfahren, da der Phosphorsäurerest immer durch Wasserstoff versetzt wird.

147. A. Michaelis und H. Köhler: Ueber Phosphenylbromid und einige Derivate derselben.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen siebenzehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 27. März.)

Ich habe früher gezeigt, dass das Phosphenylchlorid sich sehr schwer reduciren, d. h. nur schwer in Phenylphosphin überführen lässt[1]). Der einzige bis jetzt gefundene Weg bestand darin, Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid einwirken zu lassen und das erhaltene Produkt mit Alkohol zu zersetzen. Der Vorgang welcher hierbei stattfand war noch nicht völlig klar gestellt und es schien mir hierzu das geeignetste alle Zwischenprodukte genau zu studiren. Ich habe zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. H. Köhler die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure statt Jodwasserstoffsäure untersucht, da die zuerst entstehenden Bromderivate beständiger als die Jodderivate sind.

Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Bromwasserstoffsäure wurde zu Phosphenylchlorid geleitet, welches am umgekehrten Kühler bis zum Sieden erhitzt wurde. Es entwichen Ströme von Salzsäure, welche fast vollkommen frei von Bromwasserstoff waren; gleichzeitig trübte sich das Phosphenylchlorid und es schieden sich nicht unbeträchtliche Mengen von Phosphor aus. Die entweichende Salzsäure war zur Absorption in eine Woulf'sche Flasche, welche etwas Wasser enthielt, geleitet. Auf der Oberfläche des letzteren sammelte sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche offenbar von den entweichenden Salzsäuredämpfen mitgerissen war. Diese ergab sich als Benzol. Nachdem in das Chlorid so lange Bromwasserstoffgas eingeleitet war, bis letzteres unabsorbirt entwich, wurde das Produkt im Kohlensäurestrom fractionirt destillirt. Das Thermometer stieg zuerst langsam bis 160°, von da schnell bis 250° und die Hauptmenge ging zwischen 255 bis 257° über. Zwischen diesen Grenzen wurde der Siedepunkt der Hauptmenge auch nach einigen Destillationen constant. Am schwersten ist es, das Produkt von gelöstem Phosphor zu befreien. Am besten erhitzt man einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 250 bis 300°; dadurch wird der Phosphor amorph und scheidet sich aus. Dieser ausgeschiedene Phosphor hat eine prächtig scharlachrothe Farbe, welche er vielleicht einer anhängenden organischen Verbindung verdankt. Die möglichst gereinigte Verbindung ergab sich als Phosphenylbromid $C_6H_5PBr_2$

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
Br	59.70	59.57	59.20.

[1]) Diese Ber. VI, 6.

Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht gelb wird und im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers sich trübt. Mit Wasser zersetzt sie sich sehr heftig unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, phosphenyliger Säure und etwas Phenylphosphin. Letzteres ist übrigens nur durch seinen Geruch nachzuweisen und lässt sich seiner geringen Menge wegen nicht isoliren. Zersetzt man übrigens etwas des Bromids in einem geschlossenen Raum, so merkt man sogleich in allen Theilen desselben den durchdringenden Geruch des Phenylphosphins. Die Hauptzersetzung erfolgt gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5PBr_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HBr.$$

Während also bei der Zersetzung des Phosphenylchlorids mit Wasser sich kein Phenylphosphin bildet, entsteht bei der Zersetzung des Bromids etwas und bei der des Jodids so viel, dass diese Zersetzung als Darstellungsmethode des Phenylphosphins benutzt werden kann.

Trotz aller sorgfältigen Reinigung enthielt das Phosphenylbromid, wenn auch nur in geringer Menge einen festen Kohlenwasserstoff gelöst, der sich beim Zersetzen mit Wasser abschied. Dieser Kohlenwasserstoff bestand seinem Geruch und seinem Schmelzpunkt nach (70 bis 71°) aus Diphenyl.

Die bei der fractionirten Destillation des Einwirkungsproduktes der Bromwasserstoffsäure erhaltenen niedriger siedenden Fractionen ergaben sich als Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol; alle diese Verbindungen waren aber im Verhältniss zum Phosphenylbromid nur in geringer Menge entstanden. Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid lässt sich also der Hauptsache nach durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5PCl_2 + 2HBr = C_6H_5PBr_2 + 2HCl.$$

Die Bildung von Benzol, Phosphorchlorür und Phosphorbromür zeigt aber weiter, dass die Bromwasserstoffsäure, wenn auch nur in geringem Grade, umgekehrt wirkt:

$$C_6H_5PCl_2 + HBr = C_6H_6 + PCl_2Br$$
$$3PCl_2Br = 2PCl_3 + PBr_3.$$

Die Phosphorausscheidung schliesslich scheint mit der Bildung von Monobrombenzol zusammenzuhängen:

$$PCl_2C_6H_5 + BrH = C_6H_5Br + PCl_2H$$
$$3PCl_2H = PH_3 + 2PCl_3$$
$$PH_3 + PCl_3 = 3HCl + 2P.$$

Wir haben das Phosphenylbromid auch durch Einwirkung von Phosphorbromür auf Quecksilberdiphenyl[1]) erhalten. Die Einwirkung

[1]) Michaelis und Graeff, diese Berichte VIII, 922.

geht hier schon beim Erhitzen am umgekehrten Kühler vor sich unter Bildung von Quecksilberbromid:

$$2\,PBr_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2\,PBr_2C_6H_5 + HgBr_2.$$

Das so erhaltene Phosphenylbromid erwies sich mit dem auf die vorhin beschriebene Weise dargestellten als identisch. Die Ausbeute bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück. Beim Zersetzen mit Wasser machte sich ebenfalls der Geruch nach Phenylphosphin bemerkbar, nur wurde kein Diphenyl abgeschieden.

Phosphenyltetrabromid

$C_6H_5PBr_4$

bildet sich unter starker Wärmeentwickelung beim Hinzutropfen von 1 Molekül trocknem Brom zu 1 Mol. Phosphenylbromid als gelbrothe, trockne Masse, welche dem Phosphorpentabromid sehr ähnlich sieht. Das Tetrabromid raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser unter heftigem Zischen, indem sich Phosphenylsäure und Bromwasserstoffsäure bilden:

$$C_6H_5PBr_4 + 3\,H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 4\,HBr.$$

Beim Erhitzen färbt sich das Tetrabromid dunkelroth und sublimirt dann in sternförmig gruppirten, gelbrothen Nadeln. Die Krystallform der letzteren scheint monoklin zu sein. Es schmilzt bei 207°.

Phosphenylhexabromid

$C_6H_5PBr_4 . Br_2.$

Das Phosphenyltetrabromid vereinigt sich unter schwacher Erwärmung mit noch einem Molekül Brom. Das Hexabromid ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich; mit Wasser zerfällt es in Bromwasserstoff, Brom und Phosphenylsäure. Es sublimirt von 110° an in dunkelrothen Nadeln als das Tetrabromid. Die Nadeln sind breite prismatische Krystalle mit pyramidaler Zuspitzung, scheinbar dem rhombischen System angehörig. Das Hexabromid ist analog dem Chlorbromphosphor PCl_3Br_4 und dem Phosphenylchlorotetrabromid $C_6H_5PCl_2Br_4$ zusammengesetzt.

Karlsruhe, März 1876.

148. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach dem Grunde der färbenden Eigenschaften der Körper, mit denen uns in neuerer Zeit die Chemie der aromatischen Verbindungen so reich beschenkt hat, ist ebenso alt, wie die Kenntniss dieser Körper selbst. Aber die Thatsache, dass diese Kenntniss bei einem der complicirtesten Repräsentanten begann, ist der Entwickelung unserer theoretischen Ansichten wenig günstig gewesen. So kommt es, dass, obgleich uns die wissenschaftliche Forschung eine Anzahl wahrhaft classischer Arbeiten auf diesem Gebiete gebracht hat, dennoch unsere Erkenntniss vom Zusammenhang zwischen Constitution und Eigenschaften der Farbstoffe noch eine sehr geringe ist. Und doch ist ein solcher Zusammenhang unleugbar.

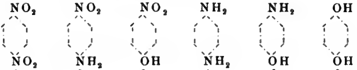
Die folgenden Betrachtungen wollen auf einige Gesetzmässigkeiten aufmerksam machen, die beim Betrachten der Farbstoffe auffallen müssen. Wenn auch meine Arbeit keineswegs eine in sich abgeschlossene, abgerundete ist, so glaube ich dieselbe doch, in Rücksicht auf die Schwierigkeit und Bedeutung des zu lösenden Problems, zur Kenntniss der Gesellschaft bringen zu dürfen.

Die grundlegenden Arbeiten Hofmann's über die Bildung des Rosanilins gaben uns die erste Idee von dem Bau eines Farbstoffes, die durch die darauf folgenden Arbeiten von Caro und Wanklyn über den Zusammenhang von Rosanilin und Rosolsäure und die Erzeugung dieser Farbstoffe in reinem Zustande durch Einwirkung von Jodoform auf reines Anilin und Phenol wesentlich erweitert wurde. Einen gewissen Abschluss bringen dann Rosenstiehl's Arbeiten, die uns das Orthotoluidin kennen lehrten.

Indessen genügt das durch diese Arbeiten erbrachte Material keineswegs den Anforderungen, die die moderne Wissenschaft stellt und die Constitution des Rosanilins ist noch immer im Gebiete zahlreicher, oft sehr vager Hypothesen. Die neueste Zeit indessen hat uns wieder eine Reihe der werthvollsten Arbeiten über diesen Punkt gebracht, und wirkliche Aufklärung ist wohl kaum mehr fern. Aber die Neuzeit hat uns auch eine Fülle von Farbstoffen erschlossen, deren Constitution zweifellos feststeht, und diese sind es, die ich meinen Betrachtungen zu Grunde lege. Ich beginne dabei mit den einfachst denkbaren Körpern der Art, den Nitroanilinen und Nitrophenolen, die, wenn auch für die Technik von meist untergeordnetem Werthe, doch unzweifelhaft starke Farbstoffe sind. — Ueber den Grund dafür dürften die folgenden Betrachtungen Auskunft geben:

Benzol ist kein Farbstoff; es müssen also die Seitenketten die Farbe bedingen; von den drei Seitenketten erzeugt aber keine für sich

allein Farbstoffe — $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH sind farblose Körper, es muss also die Combination der Gruppen von Einfluss sein; von den 6 denkbaren Combinationen:



1 2 3 4 5 6

sind nur 2 und 3 Farbstoffe — es liegt somit auf der Hand, dass die Combination der Nitrogruppe mit der Amido- oder Hydroxylgruppe farbstofferzeugend wirkt. Oder, anders ausgedrückt, die Anwesenheit einer Nitro- und einer salzbildenden Gruppe bedingt Farbstoffnatur. Es ist gewissermaassen schon in den Nitroderivaten des Benzols die Farbe entwickelt, aber sie kommt erst zur Geltung durch den Eintritt salzbildender Gruppen. Nichts ist leichter, als zu zeigen, dass dem wirklich so ist. Nehmen wir dem Amid seine Basicität — durch Acetylirung — dem Hydroxyl seine Säurigkeit — durch Methylirung — so haben wir an der Constitution der Verbindung nichts geändert, und dennoch kehrt unser Körper zur Farblosigkeit zurück. Die Nitroacetanilide, die Nitroanisole sind durchweg farblose Körper. Methylirung des Nitroanilins dagegen, welche die basischen Eigenschaften nicht aufheht, lässt auch die färbenden unverändert. Gestützt auf diese Thatsachen stelle ich den folgenden Satz auf, der sich auch für Farbstoffe höherer Ordnung als richtig erweist.

I. Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe.

Der Kürze halber werde ich in Zukunft die farbstoffgebende Gruppe als Chromophor (von χρωμος und φερω) bezeichnen, einen Körper aber, in dem ein Chromophor vorhanden und der nur einer salzbildenden Gruppe bedarf um zum Farbstoff zu werden, mit dem Namen Chromogen belegen. So ist z. B. NO_2 das Chromophor des Nitroanilins und Nitrophenols, Nitrobenzol aber das Chromogen dieser Körper.

An das Nitroanilin schliessen sich die Nitroderivate des Diphenylamins an. Diese sind sämmtlich saure Körper, und zwar wächst ihre färbende Kraft mit ihrer Säurigkeit in dem Maasse, in dem neue Nitrogruppen eintreten. Hexanitrodiphenylamin ist ein starker und sehr schöner Farbstoff. Wir haben hier den eigenthümlichen Fall, dass das Chromophor die salzbindenden Eigenschaften wesentlich beeinflusst und so gewissermaassen selbst sich zur Geltung bringt.

Die nächsten Farbstoffe, die für uns in Betracht kommen, sind die Derivate des Azobenzols und des Anthrachinons, beides Körper mit je zwei Benzolkernen im Molekül.

Azobenzol ist, obwohl von dunkelgelber Farbe, doch kein Farbstoff. Ebensowenig ist Benzidin ein Farbstoff, obgleich eine starke Base; sobald wir aber die Eigenschaft beider combiniren, in die Verbindung gleichzeitig das Chromophor $-N=N-$ und die salzbildende Gruppe einführen, erhalten wir eine Reihe der schönsten Farbstoffe. Amido- und Oxyazobenzol sind beide starke Farbstoffe. Triamidoazobenzol ist der wesentlichste Bestandtheil jenes prachtvollen Farbstoffes, dessen Darstellung die HH. **Griess** und **Caro** kennen lehrten und der als Manchesterbraun in enormen Mengen in England erzeugt wird; ein weiterer Bestandtheil dieses Braun ist ein Körper von der (sehr wahrscheinlichen) Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} N=N.C_6H_3(NH_2)_2 \\ N=N.C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}$$

das diesem Körper entsprechende Oxyprodukt

$$C_6H_4 \begin{matrix} N=N.C_6H_3(OH)_2 \\ N=N.C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$$

ist, wie ich mich überzeugt habe, ein Braun von ganz ähnlicher Nuance. Dasselbe ist ein saurer Körper, somit der direkte Gegensatz zu dem bis jetzt bekannten Braun. Es ist dies ein Punkt, auf den ich am Schlusse dieses Aufsatzes zurückkommen werde.

Dagegen fällt bei Betrachtung der Azobenzolfarbstoffe ein Punkt auf, der sich auch schon bei den vorher besprochenen Körpern, wenn auch weniger stark, geltend machte.

II. Das Chromophor äussert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden.

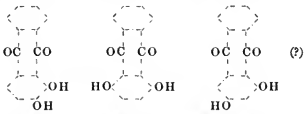
Nitroanilin, Nitrophenol, Pikrinsäure sind, wenn rein, ziemlich blassgelbe Körper. Ihre Salze sind dunkelorange oft sogar roth (Chlornitrophenole); Amidobenzol, Oxyazobenzol sind gelb, bilden aber prachtvoll purpur- oder orangefarbene Salzlösungen. Ja, die Salze des Amidazobenzols sind, wenn fest, goldschillernd. Wir werden sehen, dass ein Farbstoff um so mehr obigem Satz entspricht, je höher er als Farbstoff steht (Rosanilin z. B. ist farblos).

Ein sprechender Beweis für Satz I. ist noch das von V. **Meyer** entdeckte Azonitromethylphenyl. Nitroazobenzol ist kein Farbstoff, weil neutral, aber das vom Nitromethan sich ableitendende Produkt ist ein starker gelber Farbstoff und zwar deshalb, weil durch den Ein-

fluss der Nitrogruppe ein Wasserstoffatom des Methylrestes salzbildend geworden ist, ebenso wie die Nitrogruppe auf Diphenylamin wirkt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das Azonitroisopropylamin kein Farbstoff sein wird, weil dasselbe kein salzbildendes Wasserstoffatom mehr enthalten kann.

Die bis jetzt besprochenen Farbstoffe enthielten alle stickstoffhaltige Chromophore. Die Farbderivate des Anthrachinons zeigen uns, dass das Chromophor auch eine kohlenstoffhaltige Gruppe sein kann. Weder Anthrachinon, noch Dioxyanthracen sind Farbstoffe — die Combination beider, Alizarin, das Dihydroxylderivat des Chromogens Anthrachinon ist ein Farbstoff. Es ist somit die zweimal vorhandene Gruppe CO^{II} das Chromophor des Alizarins und des demselben entsprechenden Diamidoanthrachinons. Aber durch Acetylirung verlieren diese Körper ihre färbenden Eigenschaften — es folgt also auch das Alizarin in jeder Hinsicht dem unter I. aufgestellten Gesetze. Erhöhen wir die salzbildende Kraft des Alizarins — durch Einführung einer weiteren OH-Gruppe oder durch Nitrirung oder Amidirung, so erhöhen wir gleichzeitig die färbenden Eigenschaften. Purpurin färbt viel leichter an als Alizarin; ebenso Nitro- und Amidoalizarin (Perkin, güt. Privatmittheilung), aber auch Gesetz II. findet im Alizarin seinen Ausdruck. Freies Alizarin ist blassorange, ebenso seine Lösungen. Aber die Lösungen seiner Salze sind dunkelblauviolett oder roth und seine Salze in festem Zustande sind schwärzlich und metallglänzend.

Dagegen führte das Alizarin und seine Verwandten zur Besprechung eines Punktes, dessen Erkenntniss kaum weit genug gediehen ist, um ein allgemein gültiges Gesetz darauf zu basiren. Das Alizarin besitzt, wie bekannt, zahlreiche Isomere, von denen die meisten keine Farbstoffe sind, einzelne dagegen sich als färbend erwiesen haben. Es sind dies Chinizarin und Xanthopurpurin, von denen namentlich das Erstere unzweifelhaft ein Farbstoff ist. Es scheinen somit namentlich diejenigen Dioxyanthrachinone zu den Farbstoffen zu gehören, welche wenigstens eine der Hydroxylgruppen in Orthostellung zu den Ketongruppen enthalten.



Alizarin. Chinizarin. Xanthopurpurin.

Auch bei der Rosanilinbildung spielt ja, wie bekannt, die Anwesenheit von Orthotoluidin eine wesentliche Rolle.

Die nächsten Farbstoffe, zu deren Besprechung ich übergehe, sind die Baeyer'schen, von denen ich speciell das Fluoresceïn und Eosin hervorhebe. Das Chromogen des Fluoresceïns ist unbekannt. Es müsste ein farbloser Körper von der Formel

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagdown COC_6H_4 \\ \qquad \rangle O \\ \diagup COC_6H_4 \end{array}$$

Fluoresceogen

sein. Sein Chromophor ist, wie beim Anthrachinon, doppelt — einerseits O'', andererseits das Radical Phtalyl. Fluoresceïn kann man als Dioxyfluoresceogen auffassen. Phtalyl allein genügt nicht als Chromophor — Phenolphtaleïn ist zwar in alkoholischen Lösungen roth, färbt aber Seide nicht an. Fluoresceïn ist ein schöner, gelber Farbstoff, aber sehr unsolid; dies erklärt sich, wenn man berücksichtigt, wie schwach saurer Natur dasselbe ist. Erhöhen wir aber durch Einführung von Nitrogruppen oder Haloiden die sauren Eigenschaften, so gewinnen wir leidlich echte Körper, von denen namentlich die bromirten Derivate als Phtaline und Eosin sich grossen Ruf durch die Reinheit ihrer Nüancen erworben haben. Ein ähnliches Wachsthum des Färbevermögens mit dem Wachsthum der salzbildenden Eigenschaften beobachteten wir schon bei den Nitrodiphenylaminen und Anthrachinonderivaten, sowie bei den Azofarbstoffen. Dies veranlasst mich zur Aufstellung des folgenden Satzes:

III. Von zwei im Uebrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

Es erübrigte nun, das Rosanilin und die mit demselben zusammenhängende Rosolsäure, sowie das Aurin zu besprechen. Ich ziehe indessen vor, dies gesondert zu thun, weil bei der Unsicherheit unserer Kenntniss über diese Farbstoffe, jede Speculation über dieselbe zu sehr in's Gebiet der Hypothese reicht. In den vorliegenden Zeilen möchte ich noch auf Eines aufmerksam machen.

Die bei weitem meisten Farbstoffe verdanken ihre Basicität oder Säurigkeit der Amido- oder Hydroxylgruppe, und es liegt somit auf der Hand, dass jedes Chromogen fähig ist, je zwei Farbstoffe zu liefern. Es ordnen sich daher fast alle Farbstoffe zu Paaren und es ist bemerkenswerth, dass entsprechende Farbstoffe stets ähnliche Farben zeigen. So sind:

Nitrophenol Nitranilin	hellgelb	Tetramidotetrazotriphenyl Tetroxytetrazotriphenyl	braun
Pikrinsäure Trinitranilin	dunkler gelb	Alizarin Diamidoanthrachinon	roth u. violett roth u. violett

Amidoazobenzol	gelb	Dioxyfluoresceogen	gelb
Oxyazobenzol	gelb	Diamidofluoresceogen	unbekannt
Triamidazobenzol	braun	Rosanilin	roth.
Trioxyazobenzol	unbekannt	Rosolsäure	roth.

Diese Betrachtungsweise der Farbstoffe gestattet uns, zu gewissen Farbstoffen correspondirende Farbstoffe zu suchen und selbst im Voraus einen gewissen Schluss auf die Farbe dieser Körper zu ziehen.

Dieses sind die Bemerkungen, die ich der Gesellschaft vorzulegen so frei bin. Ich kann mir nicht verhehlen, dass meine Erklärung vielfach ungenügend ist. So ist es mir namentlich bis jetzt nicht möglich gewesen, irgend welcben Schluss zu ziehen, welche Gruppen geeignet sind, als Chromophore zu wirken. Diesen, sowie einige andere Punkte werde ich bei weiterer Arbeit im Auge behalten, und wenn ich Resultate erziele, der Gesellschaft darüber berichten. Leider gestatten mir die Verhältnisse nicht, der Aufgabe jenen Aufwand von Arbeitskraft zuzuwenden, den sie erheischt. Es ist dies mit ein Grund für meine heutige Publikation. Der Zweck derselben wäre erreicht, wenn es mir gelänge, auch andere Chemiker zur Untersuchung dieser für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Frage anzuregen.

London, 24. Februar 1876.

---

149. Rudolph Bücking: Ueber Paroxybenzaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von Hrn. Tiemann.)

Saytzeff[1]) hat bereits vor längerer Zeit durch Erhitzen von Anissäure mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Paroxybenzoesäure und Jodmethyl dargestellt, und Graebe[2]) hat gezeigt, dass eine analoge Spaltung eintritt, wenn man an Stelle der Jodwasserstoffsäure Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Auf gleiche Weise musste man aus Anisaldehyd Paroxybenzaldehyd erhalten können; diese Voraussetzung ist durch das Experiment in willkommener Weise bestätigt worden.

Der zu den folgenden Versuchen verwandte Anisaldehyd wurde nach Rossels[3]) Vorschrift durch Oxydation von Anisöl (Anethol) dargestellt. Die mit Wasserdämpfen aus dem Oxydationsgemisch übergetriebene, noch unreine Verbindung löste man in Aether und schüttelte die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von sau-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 129.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 148.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CLI, 25.

rem schwefligsauren Natrium. Die sich dabei in erheblicher Menge abscheidenden Krystalle der Natriumhydrosulfitverbindung des Anisaldehyds wurden auf einem Gazefilter gesammelt und durch Waschen mit Aether von jeder Spur anhaftenden unzersetzten Anethols befreit. Man vertheilte sie danach in Wasser und gewann durch Zersetzen mittelst Schwefelsäure reinen, um 250° (uncorrigirt) siedenden Anisaldehyd.

Dieser wurde behufs Darstellung von Paroxybenzaldehyd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei 190 — 200° in zugeschmolzenen Röhren digerirt. Man arbeitet am besten mit kleinen Mengen und beschickt zweckmässig je eine Röhre mit 5 Gr. Anisaldehyd, 12 Gr. Chlorwasserstoffsäure von 1.10 Vol. Gew. und 10 — 12 Gr. Wasser. Wenn man die so eben angegebenen Verhältnisse und Bedingungen inne hält, so ist die Zersetzung nach 3 — 4stündigem Erhitzen beendet. Bei dem Aufschmelzen der Röhren entweichen dann reichliche Mengen eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases (Chlormethyl) und in denselben befinden sich ein rothes, sprödes, amorphes Harz und eine tief gelb gefärbte wässrige Flüssigkeit. Das erstere ist durch eine zu weit gegangene Zersetzung des Anisaldehyds entstanden; der gebildete Paroxybenzaldehyd ist zum grössten Theil in der wässrigen Flüssigkeit gelöst enthalten. Diese wurde durch Abgiessen und Filtriren von dem ausgeschiedenen Harz getrennt. Letzteres wurde zerkleinert und mit Wasser ausgekocht, um geringe Mengen darin vorhandenen Paroxybenzaldehyds ebenfalls in Lösung zu bringen. Den wässrigen Lösungen entzog man den Paroxybenzaldehyd durch Schütteln mit Aether, concentrirte die Aetherauszüge durch theilweises Abdestilliren des Aethers und schüttelte die concentrirte ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium. Der Paroxybenzaldehyd geht dabei vollständig in die letztere über; es scheiden sich jedoch keine Krystalle ab, da die Natriumhydrosulfitverbindung des Paroxybenzaldehyds in Wasser leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung kann, nachdem man darin die so eben erwähnte Verbindung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt hat, durch Ausschütteln mit Aether leicht Paroxybenzaldehyd gewonnen werden. Derselbe bleibt bei dem Verdunsten des Aethers in meist roth gefärbten Krystallen zurück. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist die Verbindung farblos zu erhalten, nimmt aber bei längerem Stehen an der Luft wieder eine schwach röthliche Farbe an.

Paroxybenzaldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Er krystallisirt aus den genannten Lösungsmitteln in feinen, strahlig gruppirten Nadeln, welche trocken bei 111 — 112° schmelzen, bei 106 — 107° wieder erstarren und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Unter Wasser schmilzt die Substanz bereits bei etwa 60°.

Der Paroxybenzaldehyd besitzt einen charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch, er reducirt Silber aus einer schwach ammoniakalischen Silberlösung und bildet gut krystallisirende Alkalisalze. Seine wässrige Lösung nimmt, wenn man dieselbe mit einer geringen Menge Eisenchlorid versetzt, eine schmutzig violette Färbung an, welche durch Natriumcarbonatlösung unter Abscheidung von Ferrihydrat sofort zerstört wird.

Die Elementaranalyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_7	84	68.85 pCt.	68.67 pCt.
H_6	6	4.92 -	5.30 -
O_2	32	26.23 -	— -
	122	100.00.	

Paroxybenzaldehyd wird in Lösung durch Oxydationsmittel nur schwierig, leichter durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat in Paroxybenzoesäure übergeführt, welche durch die Schmelzpunktsbestimmung, so wie durch die Eisenchloridreaction identificirt wurde.

150. Victor Meyer und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. I.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. März von Hrn. V. Meyer.)

Im gegenwärtigen Entwickelungsstadium der organischen Chemie erscheint es von ganz besonderer Wichtigkeit, solche Reactionen näher zu studiren, bei welchen sogenannte Umlagerungen angenommen werden. Der Eine von uns hat deshalb die Arbeit von Demole: „Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe" (diese Berichte VII), sowie einige nicht abgeschlossene Versuche über die Phenolsulfosäuren veranlasst, ferner eine Anzahl besonders auffallender Umlagerungserscheinungen unter gemeinsame Gesichtspunkte zusammenzufassen gesucht (Liebig's Ann. 180, S. 195, 197 ff.) Wir berichten heut über einige Experimentaluntersuchungen, welche sich auf Gegenstände aus dem genannten Gebiete beziehen, und bemerken, dass weitere Untersuchungen in der gleichen Richtung bereits begonnen sind.

Bildung von Salpetrigäthern- und Nitroverbindungen.

Die auffallende Thatsache, dass bei Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbernitrit stets neben den Nitroverbindungen auch die ihnen isomeren Salpetrigäther entstehen, ist von Tscherniak[1]) durch eine

[1]) J. Tscherniak, über tertiäres Nitrobutan, Liebig's Annalen 180, S. 157.

sehr plausible Hyothese zu erklären versucht worden. Derselbe nimmt an, dass, während ein Theil des Jodürs nach der Gleichung:

$$Ag - - NO_2 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5 - - NO_2 \qquad [I]$$

den entsprechenden Nitrokörper liefert, ein anderer Theil (nach II) in Jodwasserstoff und das entsprechende Alkülen C_nH_{2n} zerfalle:

$$C_2H_5J = C_2H_4 + HJ. \qquad [II]$$

Die Jodwasserstoffsäure mache nun im Entstehungsmomente aus dem Silbernitrit salpetrige Säure

$$\begin{array}{l} NO \\ \quad \rangle O + H_2O \text{ oder } NO - - OH \\ NO \end{array}$$

frei, welche mit den Alkylenen (nach III) die Salpetrigäther liefere:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & & H & & CH_3 \\ \| & + & \vdots & = & \vdots \\ CH_2 & & O - - NO & & CH_2 - - O - - NO. \end{array}$$

Hiernach wären also die stets auftretenden Salpetrigäther durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit salpetriger Säure entstanden.

Für diese Auffassung sprechen viele Thatsachen: zunächst findet die Bildung vou Salpetrigäther um so reichlicher statt, je leichter das Jodür in Alkylen und HJ zerfällt. Die Ausbeute an Nitrokörpern ist bei secundären Jodüren geringer wie bei den primären, bei dem tertiären Jodbutyl, dessen ausserordentlich leichtes Zerfallen in Butylen und Jodwasserstoff bekannt ist, bildet sich, neben sehr viel Salpetrigäther, nur wenig Nitrobutan. Weiter ist Abspaltung von Alkylenen bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbernitrit in mehreren Fällen direct nachgewiesen. Ein besonders wichtiges Argument für die Auffassung Tschermiaks aber ist die Thatsache, dass das einzige Jodür, welches mit Silbernitrit nur Nitrokörper und keinen Salpetrigäther liefert, das Jodmethyl ist; hier nämlich ist, da das Methylen, CH_2, nicht existirt, ein Zerfallen des Jodürs in Jodwasserstoff und Alkylen nicht möglich.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, haben wir eine Untersuchung angestellt, welche eine bestimmte Entscheidung geben musste. Entstehen wirklich die Salpetrigäther aus intermediär gebildeten Alkylenen, so müsste aus primärem und secundärem Jodpropyl neben dem entstehenden primären, beziehungsweise secundären Nitrokörper, in beiden Fällen derselbe Salpetrigäther entstehen, da ja beide Jodüre durch Spaltung Jodwasserstoff und das nämliche (einzig existirende) Propylen liefern:

$$CH_3 - - CH_2 - - CH_2J = CH_3 - - CH ::: CH_2 + HJ$$
$$CH_3 - - CHJ - - CH_3 = CH_3 - - CH ::: CH_2 + HJ$$

Dies Propylen müsste selbstredend durch Addition von salpetriger Säure jedesmal denselben Salpetrigäther geben.

Wir haben deshalb die aus den beiden Jodpropylen bei Einwirkung von Silbernitrit neben den beiden Nitrokörpern entstehenden Salpetrigäther, die bisher noch nicht in dieser Richtung untersucht waren, auf ihre Constitution geprüft.

I. Primäres Propyl.

120 Grm. primäres Jodpropyl wurden genau in der früher beschriebenen Weise mit Silbernitrit, das mit dem gleichen Gewicht Sand verdünnt war, zersetzt, und alsdann die Reactionsmasse im Wasserbade destillirt. Das primäre Nitropropan (Siedep. 125—127°) blieb grösstentheils zurück, während der Salpetrigäther, natürlich auch Nitropropan mitführend, überging [1]). Das Destillat wurde sehr allmählig, fast tropfenweise unter Abkühlung und Umschütteln in eine Mischung von granulirtem Zinn und gewöhnlicher reiner (nicht rauchender) Salzsäure gegossen. Jeder Oeltropfen wird unter starker Erwärmung binnen Kurzem gelöst. Das Nitropropan geht hierbei in salzsaures Propylamin, der Salpetrigäther aber in Propylalkohol über, welcher aus der Lösung direct abdestillirt werden kann, so dass sich auf diese Weise eine absolute Trennung der aus dem Nitrokörper und aus dem Salpetrigäther stammenden Produkte mit grösster Leichtigkeit erreichen lässt. Die zinnhaltige Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und destillirt, so lange das Destillat beim Sättigen mit Pottasche noch eine Alkoholschicht abschied. Der Alkohol wurde aus dem Destillat durch vollkommenes Sättigen mit trockenem Kaliumcarbonat und Trennung der Schichten im Scheidetrichter gewonnen, sodann über geschmolzener Pottasche entwässert. Wir erhielten so circa 6 Grm. fast wasserfreien Alkohols.

Der so gewonnene Alkohol ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, brennbar und besitzt Flüssigkeit und Geruch des Propylalkohols. Er erwies sich bei der Untersuchung als **primärer** Propylalkohol, welchem keine Spur des secundären beigemengt ist. Ein Theil des Alkohols wurde im zugeschmolzenen Rohr mit dem dreifachen Vol. rauchender Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. 1.97) einige Zeit im Wasserbade erwärmt, das erhaltene Jodür mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. 0.5 Grm. des Jodürs, mit 1 Grm. Silbernitrit in der früher für die Diagnose der Alkoholradicale [2]) beschriebenen Weise destillirt, gaben ein Produkt, welches mit Kali, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure die **Nitrolsäurereaction** der primären Alkoholradicale (intensive, beim Ansäuern verschwindende, bei Alkalizugabe wiederkehrende Rothfärbung) in stärkster Weise zeigte. Chloroform, mit der

[1]) Aus dem Rückstande wurden durch Destillation im Oelbade und Rectification gegen 30 Grm. primäres Nitropropan gewonnen.

[2]) V. Meyer und J. Locher, Liebig's Ann. 180, S. 139.

Flüssigkeit geschüttelt, sank als absolnt farhlose Schicht zn Boden. (Secundäres Propyl hewirkt hekanntlich Blaufärbung des Chloroforms.) Um weiter das Jodür als das des primären Propyl alkohols zu charakterisiren, haben wir daraus reine Propylnitrolsäure dargestellt. 2 Grm. des Jodürs wurden mit 4 Grm. $AgNO_2$ und 4 Grm. Sand destillirt, das Destillat mit Kali nnd Kaliumnitrit hehandelt, verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der intensiven Rothfärbnng zugefügt und mit Aether ansgeschüttelt. Der Aether hinterliess die charakteristischen, prachtvoll glänzenden Nadeln, die sogleich in einer Länge von $1\frac{1}{2}$ Zoll erhalten wurden. Sie schmolzen genau bei 60° unter Zersetzung und Gasentwickelnng, hesassen Hahitus und den eigenthümlichen, süssen nnd heissenden Geschmack, der der Propylnitrolsäure eigen ist (im Gegensatze zu der rein süssschmeckenden, bei 81° schmelzenden Aethylnitrolsänre). Die Säure löste sich leicht in Wasser nnd schied sich heim Verdunsten znerst in Oeltropfen ab, die nach einiger Zeit zu prachtvollen, lichtgelben, schwach hläulich flnorescirenden Krystallen erstarrte u. s. w., kurz die Substanz stimmte in jeder Hinsicht mit der reinen Propylnitrolsäure übereín.

Einen anderen Theil des Alkohols haben wir zn Propionsäure oxydirt. Wir erhitzten in einem am aufsteigenden Kühler befindlichen Kolben eine Mischung von 8 Grm. $K_2Cr_2O_7$ mit 12 Grm. H_2SO_4, die mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt war, zum Kochen und liessen langsam 2 Grm. des Alkohols, der in Wasser gelöst war, zutropfen. Nach beendigter Reaction, hei der Anfangs Aldehydgeruch auftrat, wurde mit Wasser verdünnt, ahdestillirt, das saure Destillat mit Baryt neutralisirt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat concentrirt und mit Silbernitrat gefällt. Das aus Wasser umkrystallisirte Silbersalz glich durchaus dem propionsanren Silher nnd ergah:

	Berechnet für propions. Silber.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Ag	59.67	59.72	59.92.

Der Alkohol war somit nur primärer Propylalkohol und der Salpetrigäther aus normalem Jodpropyl und Silbernitrit ist als ansschliesslich normales Propyl enthaltend charakterisirt.

II. Secundäres Propyl.

100 Grm. Isopropyljodid wurde genau in der ehen für normales Jodpropyl beschriebenen Weise behandelt. Auch hier wurde der Salpetrigäther (Siedep. 45°) mit etwas Nitrokörper (Siedep. 115—118°) im Wasserhade ahdestillirt und durch Reduction mit Zinn nnd Salzsäure wie ohen der Ester in Propylalkohol übergeführt, welcher abdestillirt, aus dem wässrigen Destillat mit Pottasche abgeschieden, über geschmolzener Pottasche stehen gelassen wnrde. Dieser Alkohol

ist Isopropylalkohol, wiederum ohne Spur einer Beimengung des isomeren Propylalkohols.

2 Grm. des noch feuchten Alkohols wurden mit den dreifachen Vol. rauchenden Jodwasserstoffs einige Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erwärmt, das gebildete Jodür mit Alkali und mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet. Man erhielt 4.5 Grm. trocknes Jodür, 0.5 Grm. desselben mit 1 Grm. $AgNO_2$ und 1 Grm. Sand destillirt gaben die Reaction auf secundäre Alkoholradicale in ausgezeichneter Weise. Das Destillat, mit Kali und KNO_2 geschüttelt, gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine schöne, blaue Flüssigkeit, die sich beim Erkalten allmählig entfärbte unter Abscheidung des festen, weissen Pseudonitrols; durch Zusatz von Alkalien trat keine Rothfärbung ein, es war also keine Spur eines primären Alkoholderivats vorhanden. Als die Flüssigkeit mit Chloroform geschütttelt wurde, sank dies als prachtvoll und intensiv blau gefärbte Schicht zu Boden. Das Alkoholjodür war sonach unzweifelhaft ein secundäres. Auch hier konnten wir leicht das Pseudonitrol rein darstellen. 3.5 Grm. des Jodürs wurden mit 7 Grm. $AgNO_2$ und 7 Grm. Sand destillirt. Das Destillat wurde mit Kali und Kaliumnitrit geschüttelt, das ungelöste mit der Capillarpipette entfernt und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich unter intensiver Blaufärbung reichlich das beim Erkalten zum weissen Niederschlage erstarrendes Propylpseudonitrol ab. Dasselbe wurde mit einigen CC. Chloroform ausgeschüttelt; die tiefblaue Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten die durchsichtigen, absolut farblosen, Kalkspathrhomboëdern gleichenden Kryställchen des Propylpseudonitrols, welche bei 76° zur indigfarbenen Flüssigkeit schmolzen, in Wasser unlöslich waren, in Lösungsmitteln sich mit dem charakteristischen tiefen Blau lösten, kurz alle Eigenschaften des reinen Propylpseudonitrols besassen.

Den Rest des Alkohols haben wir durch Oxydation in Aceton umgewandelt.

3 Grm. Alkohol wurden mit Wasser gemischt, die Lösung am aufsteigenden Kühler gekocht und sehr allmählig ein einem Atom O entsprechendes Oxydationsgemisch, bestehend aus 5 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 8 Grm. H_2SO_4, die mit dem 3fachen Vol. Wasser verdünnt war, zugetropft[1]). Schliesslich ward mit viel Wasser verdünnt und destillirt, so lange das Destillat mit kohlensaurem Kali noch eine aufschwimmende Schicht abschied. Das Aceton, mit Pottasche aus der Lösung abgeschieden und über geschmolzenem K_2CO_3 entwässert, kochte bei

[1]) Da so der Alkohol im Ueberschuss, von dem Oxydationsmittel immer nur wenig vorhanden ist, wird eine weiter gehende Oxydation des Acetons zu Essigsäure und Kohlensäure möglichst vermieden.

54—56° C.; bei 56° hinterblieben noch einige Tropfen, die höher kochten, wahrscheinlich noch etwas der Oxydation entgangener Isopropylalkohol. Das Aceton erstarrte mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron unter heftiger Erhitzung zu einem dichten Magma der charakteristischen, perlmutterglänzenden Blättchen, die abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben:

	Ber. für Acetonschwefligs. Na.	Gefunden.
Na	14.20	14.66

Der Salpetrigäther aus Isopropyljodür und Silbernitrit ist also ausschliesslich ein Derivat des secundären Propyls.

Es ist durch vorstehende Untersuchung festgestellt, dass die Bildung der Salpetrigäther aus den Propyljodüren nicht durch intermediär gebildetes Propylen bedingt ist, da sonst nicht aus beiden Jodüren total verschiedene, sondern derselbe Ester hätte entstehen müssen. Die von Tscherniak gegebene, a priori sehr wahrscheinliche und mit zahlreichen Thatsachen gut harmonirende Erklärung für die Bildung der Salpetrigäther neben den Nitrokörpern bei Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbernitrit erscheint hiernach nicht mehr zulässig, und es bedarf weiterer Versuche, um die gleichzeitige Entstehung der beiden Isomeren aufzuklären, welche vor der Hand ebenso wenig klar ist, wie die Entstehung der Carbylamine neben den Nitrilen bei der Destillation von Cyankalium mit den ätherschwefelsauren Salzen [1]).

[1]) Die Annahme, das Silbernitrit sei ein Gemisch oder eine Doppelverbindung von $Ag - NO_2$ und $Ag - O - NO$, widerspricht der Thatsache, dass aus Jodmethyl nur Nitrokörper gebildet wird. Zur Aufrechterhaltung der Tscherniak'schen Hypothese könnte etwa geltend gemacht werden, das Isopropyljodid könne beim Zerfall in HJ und Propylen für einen Moment $CH_3 - \overset{}{\underset{\Vert}{C}} - CH_3$ liefern, das zwar frei nicht existire, sondern sich sogleich in $CH_3 - CH = CH_2$ umlagere, das aber doch im Momente des Entstehens sich mit $HO - NO$ zu $CH_3 - C\left\langle {H \atop O - NO} \right. - CH_3$ verbinde. Allein dann sollte auch aus dem Jodmethyl vorübergehend $CH_2 =$ gebildet und dies durch Vereinigung mit $HO - NO$ in $CH_2\left\langle {H \atop O - NO} \right.$ (Methylnitrit) übergeführt werden.

151. Victor Meyer und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. II.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. März von Hrn. V. Meyer.)

Die in der vorstehenden Mittheilung besprochenen Thatsachen zeigen, dass die isomeren Radicale Propyl unter den dort eingehaltenen Bedingungen durch salpetrige Säure nicht isomerisirt werden, während Linnemann bekanntlich gezeigt hat, dass das primäre Propyl durch dies Reagens, wenn es in einer andern Weise zur Anwendung kommt, in Isopropyl übergeht, indem nämlich nach ihm aus primärem Propylamin und salpetriger Säure Isopropylalkohol erhalten wird. Im Anschluss an unsere eben mitgetheilten Versuche schien es uns von Interesse, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die isomeren Propylamine einige Versuche anzustellen. Zunächst mit Isopropylamin, welches noch nicht in Alkohol umgewandelt worden ist, und welches in Rücksicht auf das auffallende Resultat der Linnemann'schen Untersuchung bezüglich des normalen Propylamins wohl einer Prüfung werth erschien; dann aber auch mit normalem Propylamin, aus welchem Linnemann mit salpetriger Säure einen Alkohol erhielt, den er zwar einfach als Isopropylalkohol bezeichnet, der aber doch, wie uns aus Linnemann's Arbeit mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen schien, auch primären Propylalkohol enthielt. Eine nähere Untersuchung dieser Reaction sollte entscheiden, ob wirklich in dem erhaltenen Alkohol der primäre enthalten ist, und wie gross eventuell die Menge desselben gegenüber der des gebildeten Isopropylalkohols sei. Vor Allem aber war es uns wichtig, den so merkwürdigen Umwandlungsprocess des primären Propylamins aus eigener Anschauung kennen zu lernen; in der That haben wir dabei von Linnemann nicht beobachtete Facta constatirt, welche nunmehr die Reaction als eine sehr leicht verständliche erscheinen lassen.

Isopropylamin und salpetrige Säure.

Salzsaures Isopropylamin (nach Gautier's Methode aus Jodisopropyl und Cyansilber u. s. w. bereitet) wurde nach der von Linnemann beschriebenen Methode durch Behandlung mit salpetrigsaurem Silber und Destillation der wässrigen Lösung des Nitrits in Alkohol umgewandelt. Die Ausbeute an Alkohol ist gering. Obwohl wir, genau entsprechend der von Linnemann für die Reaction in der primären Propylreihe gegebenen Vorschrift, Silbernitrit im Ueberschusse anwandten, enthielt der Alkohol erhebliche Mengen von Propylamin, von dem er nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure mit Wasser abdestillirt wurde. Aus dem Destillat wurde er in bekannter Weise mit Pottasche abgeschieden. Ueber ein mit dem Stickstoff entweichendes Gas vergleiche man

auf Seite 543. Der Alkohol wurde mit dem dreifachen Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade digerirt, das gebildete Jodür mit Alkali entfärbt, gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Dasselbe war Isopropyljodür und zwar vollkommen frei von primärem Jodür, wie sich leicht durch die von Locher und dem Einen von uns[1]) angegebene Pseudonitrolreaction nachweisen liess. Diese gestattete, unter Aufwendung von nur 0.5 Grm. Jodür, nicht nur den Nachweis der secundären Natur desselben, sondern liess sogar (durch Beobachtung der Eigenschaften des daraus rein darstellbaren Pseudonitrols) die bestimmte Identifizirung desselben mit dem Jodür des Isopropylalkohols zu.

0.5 Grm. des Jodürs wurden in der l. c. beschriebenen Weise mit 1 Grm. $AgNO_2$ und 1 Grm. Sand destillirt, das ölige Destillat wurde mit Kali und Kaliumnitritlösung geschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit ca. 2 CC. Chloroform geschüttelt. Dies sank als schön und intensiv blaue Schicht im Reagensrohre zu Boden. Die Flüssigkeit, mit Kali übersättigt und umgeschüttelt, zeigte nicht die geringste Rothfärbung. Es war also nur ein secundäres, kein primäres Alkoholradical vorhanden. Es wurde nun die Chloroformschicht mit einer feinen Pipette von der wässrigen Schicht getrennt und auf einer Uhrschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die blaue Lösung hinterliess vollkommen farblose, durchsichtige glänzende Kryställchen, deren Menge gerade ausreichte, um sie mit Sicherheit mit Propyl-Pseudonitrol zu identifiziren. Auf einem Stückchen Fliesspapier abgepresst, stellten sie ein blendendweisses glänzendes Krystallpulver dar, das sich in Chloroform wieder mit blauer Farbe löst und genau bei 76° zur tiefblauen Flüssigkeit schmolz.

Der aus Isopropylamin und salpetriger Säure entstehende Alkohol ist demnach Isopropylalkohol und enthält keine Spur seines Isomeren.

Einwirkung von salpetriger Säure auf normales Propylamin.

Wir verwandten Propylalkohol aus der Fabrik von Kahlbaum, und reinigten das daraus bereitete Jodür durch sorgfältige Rectification. Das zu den Versuchen erforderliche normale Propylamin bereiteten wir theilweise aus primärem Nitropropan mittelst Zinn und Salzsäure, grösstentheils aber nach der sehr guten, von Linnemann ausführlich beschriebenen Methode[2]), welche wir nur dahin abänderten, dass wir mit viel grösseren Portionen arbeiteten und daher das directe Ein-

[1]) Liebig's Ann. 180, S. 139.
[2]) Liebig's Ann. 161, S. 45.

wirkungsprodukt von Silbercyanat und Jodpropyl mit Aetznatron (anstatt Kali) nicht aus kurzen Verbrennungsröhren, sondern aus geräumigen Glaskolben im Oel- oder Sandbade destillirten. Das Propylamin aus Nitropropan ergab scharf dieselben Resultate, wie das aus dem Cyanat bereitete.

Bei der Umwandlung des Amins in Alkohol durch Behandlung seines Chlorhydrats mit Silbernitrit hielten wir uns genau an die von Linnemann gegebenen Vorschriften [1]) und arbeiteten mit denselben Gewichtsmengen (d. h. wir verwandten für eine jede Destillation je 14 Grm. reines salzsaures Propylamin). Die Ausbeute an Alkohol ist, wie auch Linnemann angiebt, weit von der theoretischen entfernt. Auch erhielten wir daneben regelmässig conform Linnemann's Angaben, einen öligen Körper, welchen bekanntlich Linnemann als Dipropylnitrosamin charakterisirt hat. Allein diese schon von Linnemann constatirten Körper sind nicht die einzigen Produkte der Reaction und können es unmöglich sein, da unqualificirbare Nebenprodukte (Schmieren u. s. w.) bei der Reaction nicht — oder höchstens beim Schlusse der Destillation in verschwindend kleiner Menge — auftreten, und dennoch die Menge der beiden genannten Körper nicht entfernt dem angewandten Quantum Propylaminsalz entspricht. Wir fanden erstens, dass, wie bei dem eben beschriebenen Versuche in der Isopropylreihe, auch hier der übergehende Alkohol viel brennbarer, flüchtiger ammoniakalischer Base (Propylamin) enthielt, obwohl, wie schon erwähnt, das Silbernitrit entsprechend Linnemann's Angaben, also im Ueberschusse, genommen wurde. Zweitens fanden wir dem entweichenden Stickgas in erheblicher Menge ein organisches Gas beigemischt, von dem nachher die Rede sein wird. Ob noch andere Produkte auftreten, lassen wir dahingestellt; wir haben indessen solche nicht nachgewiesen.

Untersuchung des Alkohols aus normalem Propylamin.

Es ist schwer, aus dem Studium der Abhandlungen von Linnemann und Siersch über die Umwandlung des normalen Propylamins in Alkohol eine bestimmte Vorstellung zu bekommen, ob Linnemann diesen Alkohol für einheitlich und nur aus Isopropylalkohol bestehend hält oder nicht, da die verschiedenen Angaben mit einander nicht immer harmoniren. Linnemann schildert zwar in der ausführlichen Abhandlung (Liebig's Ann. 161, 48) die Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalkohol, ohne dabei eine etwaige Entstehung von normalem Propylalkohol anzudeuten; denn er führt den gesammten Rohalkohol in Jodür über und sagt, indem er die Menge desselben angiebt: „Man erhält demnach bei der

[1]) Liebig's Annalen 161, S. 47.

hier beschriebenen Umwandlung von normalem Jodpropyl in Isopropyljodür etwa ½ des ursprünglichen Jodpropyls (soviel beträgt die Gesammtmenge des von L. erhaltenen Jodürs) in Form von Isopropyljodür". Hier also muss Linnemann das Jodür für „Isopropyljodür" und also den Alkohol für Isopropylalkohol gehalten haben. Dies drückt er mehrfach in der nämlichen Abhandlung aus; so S. 52:

„Durch die vorstehenden Versuche ist zur Genüge die früher angegebene Thatsache, das salpetrigsaure normale Propylamin gehe bei seiner Zersetzung in der Wärme in Isopropylalkohol über, bestätigt, und alle aufgeworfenen Bedenken müssen fallen. Bei dieser Zersetzung zerfällt das normale salpetrigsaure Propylamin in Stickstoff, Wasser und Isopropylalkohol, welcher ein Molekül Wasser vertritt, wenn man das entsprechende Zerfallen des salpetrigsauren Ammoniaks, wobei neben Stickstoff 2 Mol. Wasser entstehen, berücksichtigt. Aber anstatt dass normaler Propylalkohol erhalten wird, findet eine Isomerisirung zu Isopropylalkohol statt."

Dagegen sagt er in derselben Abhandlung (S. 49) bei Besprechung der Fractionirung des Jodürs:

„Die höher siedenden Fractionen, welche wahrscheinlich etwas normales Jodpropyl enthalten, da die früheren Analysen keine wesentliche Abweichung von der Zusammensetzung der Propylverbindungen ergaben, zerlegen sich immer mehr zu Gunsten der Fraction 89—91°".

Schliesst man aus dieser völlig isolirt stehenden Andeutung der Anwesenheit einer normalen Propylverbindung, dass Linnemann seinen Alkohol für ein Gemenge gehalten habe, so geräth man indessen in ganz unlösbaren Widerspruch mit den unter Linnemann's Leitung ausgeführten Arbeiten von Siersch (Liebig's Ann. 144, S. 143 und 144) und von Linnemann selbst (Liebig's Ann. 150, S. 371). Siersch (l. c.) erklärt nämlich nicht nur den Alkohol mit Bestimmtheit für Isopropylalkohol, sondern er führt noch ganz besonders an, dass auch die höher siedenden Antheile (welche man für primären Propylalkohol hätte halten können), in Essigäther übergeführt und daraus durch Verseifen wieder abgeschieden, bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Essigsäure und Kohlensäure Aceton liefern; er schliesst daraus:

„Ich halte demnach die bei 93—96° siedende alkoholische Flüssigkeit für keine wesentlich von Isopropylalkohol verschiedene Substanz und leite die Abweichung in Eigenschaften und Zusammensetzung von kleinen, verunreinigenden Beimengungen ab."

Die Angaben von Siersch macht Linnemann in einer besonderen Abhandlung (Liebig's Ann. 150, 370) zu den seinigen, indem er sagt (S. 371):

„Obgleich ich die einzelnen Operationen der Arbeit genau über-

wacht habe und mir die Einzelnheiten noch recht wohl erinnerlich sind, so glaube ich doch hervorheben zu sollen, dass ich bei einer erneuten Prüfung der vorhandenen Präparate, des Alkohols, des dadurch erhaltenen Acetons und des Jodürs, alle Angaben von Siersch von Neuem bestätigen konnte, und namentlich das Verhalten des Alkohols bei der Oxydation keinen Zweifel an der Richtigkeit der Angaben von Siersch zulässt."

Auf der nämlichen Seite sagt Linnemann, indem er der von Fittig geäusserten Vermuthung, Siersch's Alkohol sei ein Gemenge von Aethylalkohol und normalem Propylalkohol gewesen, entgegen tritt:

„Ich glaube, dass bei einer gründlichen, vorurtheilsfreien Lectüre der Siersch'en Arbeit diese Ansicht nicht Platz greifen kann. Die Quantitäten der Substanzen, mit welchen gearbeitet ward, sind hinreichend, um bei wiederholten Destillationen Gemenge anzeigen zu können, und dennoch ergiebt sich Nichts derart, sondern Siedepunkte wie Analysen stimmen nur für Isopropylderivate. Seite 143 der Siersch'en Arbeit steht: „„Mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, lieferte dann dieser Alkohol, wie zu erwarten war, neben etwas Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton."" Keine Spur von Aldehyd trat dabei auf, und doch hätte ein Gemenge von Aethyl- und normalem Propylalkohol nur Acet- und Propylaldehyd, oder Essig- und Propionsäure liefern sollen, aber „„kein Aceton"".

Schwerlich wird irgend Jemand aus diesen Angaben von Linnemann und Siersch entnehmen, dass, wie wir gefunden haben, der unter peinlichster Befolgung der Linnemann'schen Vorschrift (Liebig's Ann. 161, S. 47) bereitete Rohalkohol bei der Oxydation intensiven Aldehydgeruch entwickelt, dass sich durch Oxydation aus demselben erhebliche Mengen reinen propionsauren Silbers gewinnen lassen und dass er überhaupt nichts weniger als reiner Isopropylalkohol ist, sondern fast zur Hälfte (zu ca. 42 pCt.) aus normalem Propylalkohol besteht.

Ein in kleinem Maassstabe angestellter Vorversuch lehrte uns, dass der Alkohol einen primären und einen secundären enthalte. Derselbe wurde nämlich mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure in Jodür verwandelt und 0.5 Grm. des letzteren in der mehrfach erwähnten Weise (durch Destillation mit Silbernitrit etc.) geprüft. Man erhielt sehr deutlich die für primäre Jodüre charakteristische Nitrolsäurereaction (Rothfärbung) und ausserdem liess die saure Flüssigkeit, mit einigen CC. Chloroform geschüttelt, dies als bläuliche Schicht niedersinken [1]).

[1]) Die Farbe der Chloroformschicht war nicht, wie bei Anwendung reinen Isopropyljodids, intensiv blau, sondern nur schwach und ins Grünliche spielend. Hieraus ist indessen keineswegs zu schliessen, dass nur wenig secundäres Jodür

Nach diesem Vorversuche lag uns daran, beide Alkohole vollständig zu isoliren und wir bereiteten daher unter Aufwendung von über 200 Grm. salzsauren Propylamins eine ziemlich grosse Menge des Alkohols. Wir erreichten freilich die vollkommene Scheidung der Alkohole als solcher nicht, konnten indessen sowohl die Alkohole durch Reactionen charakterisiren, als auch namentlich die (bisher noch nicht nachgewiesene) Anwesenheit des primären Propylalkohols mit aller Schärfe constatiren. — Die wässrigen Destillate, welche aus der vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirten Mischnng von salzsaurem Propylamin, Silbernitrit und Wasser (in den von Linnemann angegebenen Mengenverhältnissen) erhalten waren, wurden zunächst unter Auffangen des zuerst Uebergehenden (so lange eine Probe mit Pottasche noch Alkohol abschied) destillirt, ein Theil des (in öligen Tropfen abgeschiedenen) Nitrosokörpers auf einem feuchten Filter zurückgehalten und die durch Propylamin alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt[1]) und dann abermals destillirt. Der nun mit Pottasche abgeschiedene und über dem geschmolzenen Carbonat entwässerte Alkohol wurde durch Destillation im Kochsalzbade vollkommen vom Rest des Nitrosokörpers befreit (er erwies sich nun bei der Probe mit Kalium stickstofffrei).

Zunächst wurde wiederum ein Theil des Alkohols in Jodür verwandelt und von letzterem 2 Gr. mit 4 Gr. Silbernitrit und 4 Gr. Sand destillirt. Aus dem Destillat ward

Propylnitrolsäure

dargestellt, indem man dasselbe mit Kali und Kaliumnitritlösung schüttelte, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerte, nochmals alkalisch und dann sauer machte[2]) und mit Aether extrahirte. Dieser hinterliess prächtige, glänzende Nadeln von über 1 Zoll Länge, welche genau bei 60° unter darauf folgender Gasentwickelung schmolzen, den charakteristischen, süssen und gleichzeitig beissenden Geschmack besassen, in Wasser sehr leicht löslich waren, sich mit Alkalien in-

---

vorhanden wäre; denn besondere Versuche mit willkürlich hergestellten Mischungen von primärem und secundärem Jodpropyl haben uns gezeigt, dass zwar die Nitrolsäurereaction immer gleich gut gelingt, dass indessen die Pseudonitrolreaction merkwürdigerweise schon durch Anwesenheit kleiner Mengen primären Jodürs wesentlich gestört und durch grosse Mengen desselben ganz verwischt wird. In Mischungen von primärem und secundärem Jodür wird daher mit Hilfe dieser Diagnose das primäre Jodür immer leicht nachweisbar, das secundäre aber nur dann sicher erkennbar sein, wenn seine Menge wesentlich vorwiegt.

[1]) Aus dem mit Schwefelsäure neutralisirten Destillationsrückstand wurde eine beträchtliche Menge Salz erhalten, das mit Kali eine stark ammoniakalisch riechende, mit fahler Flamme verbrennende Base — also wohl Propylamin — entwickelte. Wir haben übrigens die Base nicht näher untersucht.

[2]) Vergl. die demnächst in Liebig's Ann. erscheinende Abhandlung von ter Meer: Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe.

tensiv roth färbten n. s. w., kurz alle Eigenschaften der Propylnitrolsäure besassen.

War durch diesen Versuch die Anwesenheit von primärem Propyljodür sicher nachgewiesen, so blieb es doch noch wünschbar, durch gemässigte Oxydation aus dem Alkoholgemisch Propylaldehyd, resp. Propionsäure, und Aceton zu erhalten. Der Versuch liess freilich Schwierigkeiten voranssehen, da als Oxydationsprodukte neben den unangegriffenen Alkoholen zu erwarten waren: Propylaldehyd, Propionsäure, Propionsäure-, Propyl- nnd Isopropyläther, so wie Aceton. Aus dieser Mischnng konnten wir indessen reine Propionsäure leicht isoliren, da das Oxydationsmittel nnr in solcher Menge und unter solchen Bedingungen angewendet wurde, dass das Aceton unmöglich weiter oxydirt und also die Propionsäure auch nicht mit Essigsäure verunreinigt werden konnte. 8 Gr. des Alkoholgemisches wurden in Wasser gelöst, am aufsteigenden Kühler erwärmt und allmälig eine Mischung von 13.1 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und 20 Gr. H_2SO_4, im dreifachen Vol. Wasser gelöst, zugetropft. Diese Menge des Oxydationsmittels entspricht nur einem Atom Sauerstoff. Nach beendigter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt, dann destillirt und aus dem Destillat, in welchem Oeltropfen (Aetherarten) schwammen, in bekannter Weise durch Pottasche eine Schicht abgeschieden, die die indifferenten Körper enthielt, während mit übergegangene Säure von der Pottasche gebunden ward. Der noch in der Chromsalzlösung zurückgebliebene Theil der Fettsänre wurde dann vollständig abdestillirt nnd gesondert aufgefangen. Die Oelschicht roch stark nach Aldehyd; sie wurde mit aufgeschlämmtem Silberoxyd einen Augenblick am Kühler erhitzt, wobei der Aldehydgeruch vollständig verschwand und ein glänzender Silberspiegel sich abschied. Dann wurden die flüchtigen Produkte wieder abdestillirt und aus den Silberrückständen, die mit der Pottaschelösung vereint wurden, durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls noch Fettsäure gewonnen. Die verschiedenen Säureportionen, vereinigt, gaben ein Silbersalz das vollkommen das Ansehen des propionsauren Silbers besass, und nach dem Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser unter sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen, bei der Analyse ergab:

	Berechnet für propions. Silber.	Gefunden. I.	II.
Ag.	59.67	59.81	59.97.

Wir schritten nun zu der Untersuchung der mit Pottasche abgeschiedenen nnd über geschmolzener Pottasche getrockneten Schicht. Die kleine Menge erlaubte eine gründliche Fractionirung nicht; die Substanz kochte ungefähr zwischen 60 nnd 90° und das erste Destillat, das einen intensiven Acetongeruch besass, erstarrte

mit $NaHSO_3$ unter lebhafter Erhitzung zum Krystallbrei. Wir erhielten nicht genug der Natriumverbindung, um sie analysiren zu können. Nach der Wegnahme des Acetons durch Natriumbisulfit besass das Produkt einen Geruch ähnlich dem des Essigäthers; vermuthlich enthielt es die oben erwähnten Esterarten. — Unsere Absicht, die Anwesenheit des primären Propylalkohols sicher nachzuweisen, durften wir, nach Reindarstellung der Propylnitrolsäure und des propionsauren Silbers, als in vollem Maasse erreicht betrachten.

Viel Mühe und Material verwandten wir darauf, aus dem, aus dem Alkoholgemisch bereiteten Jodürgemenge die beiden Isomeren durch Fractioniren rein darzustellen. Ein Versuch mit 8 Grm. Jodür belehrte uns, dass damit an eine Trennung nicht zu denken ist. Unter Anwendung von 48 Grm. Jodür und oftmaliger systematischer Fractionirung konnten wir die beiden Jodüre so weit trennen, dass man sie, nach den Siedepunkten, vielleicht für annähernd rein hätte halten können. Allein die höchst empfindliche Nitrolsäurereaction liess in den niedrigen Fractionen, welche schliesslich die Pseudonitrolreaction (schön blaue Färbung der Chloroformschicht) sehr deutlich zeigten, doch durch Eintreten starker Röthung auf Alkalizusatz immer noch primäres Jodpropyl erkennen. Ob mit diesen Mengen eine absolute Trennung möglich ist, lassen wir dahin gestellt; wir konnten, da wir nach längerem Fractioniren leider durch einen Zufall einen Verlust des kostbaren Materials erlitten, die Fractionirung nicht so lange und oftmals durchführen, als es bei normalem Verlaufe die Menge der Substanz erlaubt haben würde.

Von grossem Interesse erschien es uns, zu erfahren, in welchem Mengenverhältnisse die beiden Propylalkohole in dem Gemisch vorhanden waren. Dies musste sich sehr annähernd durch Behandlung mit Chromsäure bestimmen lassen, wenn man das Oxydationsmittel in solchem Ueberschusse und so andauernd einwirken liess, dass nicht nur der Propylalkohol ganz in Propionsäure, sondern auch das aus dem Isopropylalkohol gebildete Aceton vollständig in Essigsäure und Kohlensäure überging. Die Analyse der Mischung von Essigsäure und Propionsäure erlaubt dann einen Rückschluss auf die Menge der Alkohole, welcher jedenfalls für den primären Propylalkohol sicher ist, da wohl kein anderer, Propionsäure liefernder Körper angenommen werden kann, und auch für den Isopropylalkohol bindend erscheint, wenn man die Voraussetzung machen darf, dass die Essigsäure nur von ihm geliefert wird.

4 Gr. des Alkoholgemisches wurden tropfenweise zu einer an einem sehr langen aufsteigenden Kühler kochenden Mischung von 44 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und 70 Gr. engl. Schwefelsäure (mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt) gegeben, und zwar so, dass vor jedem neuen Zusatz gewartet wurde, bis die vorher zugesetzte Menge voll-

ständig oxydirt war. Dann wurde noch andauernd gekocht, so lange bis jeder an Aceton etc. erinnernde Geruch vollkommen verschwunden und nur der nach Essig- resp. Propionsäure vorhanden war. Darauf wurden die Fettsäuren mit Wasser vollständig überdestillirt, mit Baryt neutralisirt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und die eingedampfte Bariumsalzlösung mit Silbernitrat gefällt. Das erhaltene Präcipitat wurde gesammelt und die Mutterlauge weiter darauf verarbeitet, so dass alles daraus noch zu Erhaltende gewonnen wurde. Das erhaltene Silbersalz wurde dann noch einmal aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt und auch hier wieder die Mutterlauge sorgfältig aufgearbeitet. Die Analysen des Salzgemisches ergaben 62.39 und 62.54 pCt. Ag. (Propions. Silber enthält 59.67 pCt. Ag, essigsaures Silber 64.67 pCt. Ag.) Das Salzgemisch enthält demnach 56 pCt. essigsaures und 44 pCt. propionsaures Silber und das durch Oxydation des Alkoholgemenges erhaltene Säuregemisch besteht folglich aus 52.7 pCt. Essigsäure und 47.3 pCt. Propionsäure. Hieraus ergiebt sich (dass einer solchen Bestimmungsmethode keine absolute Schärfe zukommt, ist selbstverständlich), dass das Alkoholgemisch 42.2 pCt. primären und 57.8 pCt. secundären Propylalkohol enthält.

Propylen.

Es wurde oben erwähnt, dass das beim Kochen des salpetrigsauren normalen Propylamins entweichende, von Linnemann als Stickstoff betrachtete Gas, ausser diesem ein organisches Gas enthält. Um es vollständig von Alkohol zu befreien, leiteten wir es durch eine gewöhnliche Waschflasche mit Wasser und dann durch eine geräumige, mit durchnässten Glasperlen gefüllte Waschflasche. Das austretende Gas riecht äthylenartig und entfärbt, durch Brom geleitet, dieses in kurzer Zeit. Indem wir im Verlaufe einiger der häufig von uns ausgeführten Destillationen das entweichende Gas einige Zeit durch abgekühltes Brom leiteten, konnten wir mit Leichtigkeit 12 Gr. Propylenbromid gewinnen. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms mit Natronlauge, Ueberdestilliren mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium bildete es ein sehr schweres, mit Wasser nicht mischbares, wasserhelles, sehr bewegliches Oel, welches einen angenehm süssen, an Chloroform erinnernden Geruch besass, schon bei der ersten Destillation weitaus zum grössten Theile fast constant bei 140—142° (corr.) kochte und sich in jeder Beziehung mit dem Propylenbromid identisch erwies[1]).

[1]) Auch bei der Eingangs beschriebenen Zersetzung des salpetrigsauren Isopropylamins entweicht ein sich mit Brom zu einem farblosen Oel verbindendes Gas, anscheinend indess in wesentlich geringerer Menge. Wir stellten jenen Versuch nur mit kleinen Mengen an und haben daher den Siedepunkt des öligen Bromids nicht bestimmen können. Seine Entstehungsweise und sein Geruch lassen wohl kaum Zweifel, dass es mit dem eben beschriebenen identisch ist.

Danach entsteht beim Kochen des salpetrigsauren Propylamins mit Wasser ausser den schon besprochenen Produkten in erheblicher Menge: Propylen.

Sieht man von dem stets entstehenden freien Propylamin ab, so sind als wesentliche Zersetzungsprodukte des salpetrigsauren primären Propylamins zu den von Linnemann beobachteten (Stickstoff, Isopropylalkohol und Dipropylnitrosamin) hinzuzufügen: primärer Propylalkohol (ca. 42 pCt. des Gesammtalkohols) und Propylen. Die Entstehung dieser beiden Körper führt nun die Reaction unserer Verständnisse wesentlich näher. Offenbar verlaufen hier 2 Hauptreactionen neben einander; die erste (I) ist die gewöhnliche, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine stattfindende:

$$CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots \overline{N|H_2 \, . \, O|}N \cdots OH$$

Salpetrigsaures Propylamin.

$$= H_2O + N_2 + CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots OH \qquad [I]$$

Norm. Propylalkohol.

Ihr verdanken die entstehenden 42 pCt. normalen Propylalkohols ihre Entstehung.

Daneben aber zerfällt nach Gleichung II ein Theil des salpetrigsauren Propylamins in Stickstoff, Wasser und Propylen:

$$\underline{CH_3 \cdots CH H \cdots CH_2 \cdots \overline{N|H_2 \, . \, O|}N \cdots OH}$$

Salpetrigsaures Propylamin.

$$= N_2 + 2H_2O + CH_3 \cdots CH = CH_2 \qquad [II]$$

Propylen.

Das Propylen wird zum Theil frei und entweicht als Gas, während ein anderer Theil desselben im Momente der Entstehung sich mit Wasser vereinigt und nach Gleichung III Isopropylalkohol erzeugt:

$$CH_3 \cdots CH = CH_2 + H_6OH = CH_3 \cdots CH \, . \, OH \cdots CH_3 \quad [III]$$

Nach einer von uns ausgeführten approximativen und jedenfalls zu niedrigen Bestimmung des Propylens (durch Wägung des Propylenbromids) entsteht pro 4 Grm. Alkoholgemisch ca. 1.2 Grm. Propylengas und, da das Alkoholgemisch etwa 58 pCt. Isopropylalkohol, also 4 Grm. desselben etwa 2.3 Grm. Isopropylalkohol enthalten, welche sich aus 1.6 Grm. Propylen bilden, so folgt, dass von dem gebildeten Propylen nahezu die Hälfte frei bleibt, der Rest sich mit Wasser zu Isopropylalkohol verbindet.

Schliesslich muss angeführt werden, dass Linnemann selbst bei der Besprechung der Entstehung von Isopropylalkohol aus normalem Propylamin sagt: „Man könnte diese Thatsache dagegen auch verständlich machen durch die Annahme, das salpetrigsaure Propylamin zerfalle in Stickstoff, Wasser und Propylen und letzteres

verbinde sich hierauf wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol. Leider fehlt aber zur Zeit noch ein derartiger näherer Einblick in den Verlauf chemischer Reactionen etc." Das von uns nachgewiesene Auftreten erheblicher Mengen Propylen zeigt, dass dieser Einblick wenigstens im vorliegenden Falle mit grosser Leichtigkeit auf experimentellem Wege gewonnen werden kann.

Weitere Untersuchungen in ähnlicher Richtung sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Zürich, März 1876.

152. O. Wallach und Th. Heymer: Synthese des Chloralids.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Wallach.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns [1]) auf Grund schon damals mitgetheilter Beobachtungen die Hypothese aufgestellt, es möchte das Chloralid nichts anderes sein als Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenäther.

Inzwischen sind die Versuche, welche zur Prüfung dieser Ansicht in Aussicht genommen waren, durchgeführt worden und haben die Richtigkeit jener Voraussetzung nunmehr zur Gewissheit gemacht.

Wenn die Annahme, dass das Chloralid ein Trichlormichsäureäther sei, zutreffend war, so musste sich nämlich eine Synthese desselben aus den beiden Componenten Trichlormilchsäure und Chloral bewerkstelligen lassen. Dabei schien es zur Realisirung jener Synthese anfangs erforderlich zu sein, das noch nicht bekannte Trichlormilchsäureanhydrid darzustellen. Wenige Versuche zeigten, dass man dieses Umwegs gar nicht bedarf, sondern dass auf gewöhnlichem Wege dargestellte, krystallisirte Trichlormilchsäure schon für den gedachten Zweck dienlich ist.

Trichlormilchsäure und Chloral. Schliesst man Trichlormilchsäure mit überschüssigem, wasserfreien Chloral in Röhren ein und erhitzt einige Stunden auf 150—160°, so zeigt sich der Röhreninhalt stark verändert. Wird derselbe mit Wasser versetzt, so löst sich überschüssiges Chloral und unverbrauchte Trichlormilchsäure heraus, im Rückstand bleibt aber als Hauptmenge eine im Wasser unlösliche Substanz, welche sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch als Chloralid zu erkennen giebt. Aus Aether umkrystallisirt schiesst sie denn auch alsbald in den für das Chloralid characteristischen Krystallen an, deren Schmelzpunkt und Siedepunkt auch mit

[1]) Diese Ber. VIII, 1579.

dem jenes Körpers übereinstimmt, so dass die Reaction in folgender Weise verlaufen ist:

$$CCl_3CH\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + CCl_3COH = CCl_3CH\begin{matrix}\diagup COO \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}CHCCl_3 + H_2O.$$

Chloralid.

Ein Zweifel über die Constitution des Chloralids kann demnach nicht mehr obwalten und ebensowenig darüber, dass, wie der Eine von uns auch schon betont hat [1]), bei der Bildung des Chloralids aus Chloral und Schwefelsäure eine eigenthümliche, bisher einzig in ihrer Art dastehende Aldehydcondensation stattfindet, welche ganz besondere Aufmerksamkeit verdient.

Auf demselben Wege, auf welchem wir Chloralid gewonnen haben, müssen sich noch eine Reihe anderer Substanzen synthetisch darstellen lassen, welche zu derselben Körpergruppe, wie das Chloralid gehörig, auch eine äussere Aehnlichkeit mit jenem voraussichtlich haben werden. Um zu solchen Verbindungen zu gelangen haben wir zunächst Milchsäure und Chloral aufeinander einwirken lassen, in der Erwartung die Verbindung $C_5H_5Cl_3O_3$ zu erhalten, also einen Körper, welcher an Stelle von 3 Chloratomen im Chloralid $C_5H_2Cl_6O_3$ 3 Wasserstoffatome enthält.

Auch hier ist es ganz überflüssig fertiges Lactid in Anwendung zu bringen, um beide Körper in Wechselwirkung treten zu sehen. Käufliche Milchsäure eignet sich schon für die gewünschte Reaction, die Ausbeute an dem neuen Körper ist aber eine sehr viel bessere, wenn man syrupförmige Milchsäure mit überschüssigem, wasserfreien Chloral auf 150—160° erhitzt (bei höherer Temperatur tritt leicht weitgehende Zersetzung ein) und dann den meist braun gefärbten Röhreninhalt mit Wasserdämpfen der Destillation unterwirft.

Es geht ein eigenthümlich riechendes, in Wasser braun lösliches Oel über, welches mit Chlorcalcium getrocknet, zu schönen, dem Chloralid ähnlichen Krystallen erstarrt. Letztere schmelzen bei 45°, sieden ganz ohne Zersetzung zwischen 222—224° und lösen sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff. Auf Grund der Analyse kommt ihnen die Formel $C_5H_5Cl_3O_3$ zu, d. h. die Verbindung ist Milchsäuretrichloräthylidenäther, so dass sich auch hier folgende, der obigen analoge Synthese vollzogen hat:

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown OH\end{matrix} + CCl_3COH = H_2O + CH_3CH\begin{matrix}\diagup COO \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}CHCCl_3.$$

[1]) Diese Berichte VIII, 1582.

Dass von allen Oxysäuren der Essigsäurereihe in ähnlicher Weise sich Aethylidenäther werden ableiten lassen, kann nach diesen Versuchen kaum mehr bezweifelt werden. Wir haben deshalb alsbald untersucht, ob andere Oxysäuren und namentlich auch andere Aldehyde ein ähnliches Verhalten zeigen und werden später über die Resultate dieser Versuche berichten.

---

153. G. Schultz: Ueber Diphenyl und Diphenylin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 1. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Darstellung von Diphenyl. Zur Darstellung von Diphenyl nach der Berthelot'schen Methode (Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren) habe ich mich jetzt mit Vortheil folgenden modificirten[1]) Apparates bedient.

Das Erhitzen der eisernen Röhre, durch die der Benzoldampf strömte, wurde in einem schief gestellten Hofmann'schen Gasofen vorgenommen. An Stelle eines Siedegefässes war an dem erhöhten Ende der Röhre ein Scheidetrichter angebracht, aus dem das Benzol langsam (alle 3 Secunden ein Tropfen) in das erhitzte Rohr tropfte. Das andere Ende des eisernen Rohres reichte in eine tubulirte Vorlage, welche auf einem Wasserbade lag. Aus dem Tubulus der Vorlage führte ein Glasrohr in einen abwärts gerichteten Kühler.

Durch dieses Verfahren wurde einestheils erreicht, dass das unverändert durch das glühende Rohr gegangene Benzol sofort wiedergewonnen wurde, anderntheils, dass einem Verluste an Diphenyl, welches leicht von dem entweichenden Wasserstoff und Acetylen mitgerissen wird, dadurch vorgebeugt wird, dass das aus der Vorlage destillirende Benzol die Dämpfe auflöst. Der Tropftrichter dient zugleich als Sicherheitsvorrichtung.

Die Hitze, welche der Hofmann'sche Gasofen gab, erwies sich als vollkommen genügend. Es hatten sich nur geringe Mengen von Kohle gebildet. Die Ausbeute an Diphenyl variirt zwischen 50—60 pCt. vom verbrauchten Benzol.

In dem eisernen Rohr fanden sich Kügelchen von Schwefeleisen, wohl von einer Verunreinigung des käuflichen Benzols mit Schwefelkohlenstoff herrührend.

Diphenylin. Bei dem Behandeln des Diphenyls mit rauchender Salpetersäure entstehen nach Fittig 2 Dinitrodiphenyle: das Diparanitrodiphenyl (Sch. = 233°) und das Isodinitrodiphenyl (Sch. = 93.5°).

[1]) Vergl. Annal. 174, 203.

Den ersten Körper hat Fittig[1]) durch Reduction in Benzidin oder Diamidodiphenyl übergeführt. Ein Isomeres des Benzidins habe ich nun durch Reduction des Isodinitrodiphenyls resp. des Isoamidonitrodipbenyls erhalten. Ich nenne diesen neuen Körper Diphenylin.

Behandelt man das Isoamidonitrodiphenyl[2]) (aus Isodinitrodiphenyl mit H_2S erhalten) mit Zinn und Salzsäure; so wird auch die zweite Nitrogruppe reducirt und man erhält ein Diamidodiphenyl. Die Reduction ist beendigt, sobald auf Zusatz von Ammoniak ein rein weisser Niederschlag erfolgt. Durch Ammoniak und nachheriges Auskochen des Niederscblages mit verdünntem Alkohol oder durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des Filtrats mit Ammoniak erhält man die freie Base.

Das Diphenylin ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Ans verdünntem Alkohol krystallisirt es in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 53° schmelzen.

Die Salze, namentlich das der Schwefelsäure, zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser aus.

Das schwefelsaure und das salpetersaure Diphenylin krystallisiren in glänzenden Blättchen, das phosphorsaure in langen Nadeln.

Die Analyse des in Blättchen krystallisirenden salzsauren Salzes ergab 15.96 pCt. Cl, die Formel $C_{12}H_8\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 . HCl \end{cases}$ verlangt 15.81 pCt.

Beim Auflösen der Base in einem grossen Ueberschnss von Salzsäure wnrde ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $C_{12}H_8(NH_2)_2 . 2HCl$ zukommt.

Das Diphenylin wird wie das isomere Benzidin von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Kalinmbichromat, übermangansanres Kalinm und Chlor fällen selbst ans verdünnten Lösnngen seiner Salze braunschwarze Niederschläge.

Zum Schlnss will ich noch bemerken, dass ich durch Erhitzen des aus Dinitrophenanthrenchinon mit Schwefelammoninm erhaltenen Reductionsproduktes (Diamidophenanthrenhydrochinon?) mit Natronkalk eine bei 157° schmelzende, schön krystallisirende Base erhalten habe, die vielleicht ein ferneres Isomere des Benzidins ist.

Derselbe: Ueber die Bildung von Naphtalin aus Terpentinöl.

Leitet man Terpentinöl durch eine glühende Röhre, so wird dasselbe unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoff-

[1]) Vergl. Annal. 124, 277.
[2]) Ibid. 174, 225.

entwickelung in verschiedene Kohlenwasserstoffe verwandelt, von denen ich bis jetzt nur Naphtalin constatirt habe.

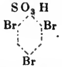
Unterwirft man die in der Vorlage gesammelten Produkte der fractionirten Destillation, so erstarren die bei 230—260° übergehenden Antheile bald zu einem Brei, aus dem man durch Filtriren und Absaugen und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol einen Kohlenwasserstoff erhält, welcher Naphtalin ist. Der von mir so gewonnene Körper zeigte den Schmelzpunkt 80°, siedet bei 217° und gab mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung.

---

154. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 2. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

1. Ueber die Tribromsulfobenzolsäure



Das Tribrombenzol, welches zuerst von Stüber[1]) aus dem Tribromanilin erhalten wurde, kann nur eine Sulfosäure von oben gegebener Structur bilden. Reincke hat die Untersuchung derselben übernommen, die von besonderem Interesse erschien, weil sie werthvolle Daten zur Beurtheilung der Tribromsulfobenzolsäuren von anderer Herkunft liefern musste.

Das Tribrombenzol wurde zuerst mit rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt, dabei bildete sich jedoch so viel schweflige Säure, dass später vorgezogen wurde, die Röhren nur 8 Tage auf dem Dampfapparat liegen zu lassen. Ganz wird die Bildung der schwefligen Säure so auch nicht vermieden und man muss die Röhren vor dem Oeffnen gut abkühlen. Der Inhalt, eine dicke, schwarze Masse, wird in Wasser gegossen, von unzersetztem Tribrombenzol und unlöslichen Zersetzungsprodukten abfiltrirt, das Filtrat mit Kalk neutralisirt und aus dem Calciumsalz das Bariumsalz dargestellt. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend.

Die freie Säure krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6 H_2 \left\{ \begin{matrix} Br_3 \\ SO_3 \end{matrix} \right. K,\ H_2 O$.

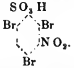
Bariumsalz, $\left[C_6 H_2 \left\{ \begin{matrix} Br_3 \\ SO_3 \end{matrix} \right. \right]_2 Ba,\ 9\, H_2 O$.

[1]) Diese Berichte IV, 961.

Chlorür, $C_6H_2 \begin{cases} Br_3 \\ SO_2Cl \end{cases}$ Derbe Tafeln. Schmelzp. 62°—63°.

Amid, $C_6H_2 \begin{cases} Br_3 \\ SO_2NH_2 \end{cases}$. Mikroskopische Nadeln. Schwärzt sich bei 220°, ohne vorher zu schmelzen.

Die Nitrotribromsulfobenzolsäure



entsteht bei anhaltendem Kochen der Tribromsäure mit concentrirter Salpetersäure. Sie bildet leicht lösliche, sternförmig vereinigte Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6H \begin{cases} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3K \end{cases}$ (wasserfrei).

Bariumsalz, $\left[C_6H \begin{cases} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 \end{cases}\right]_2$ Ba, $1\frac{1}{2}H_2O$.

2. Ueber Metadisulfobenzolsäure.

Beim Erhitzen des Benzols mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure entstehen Meta- und Para-Disulfobenzolsäure, wie Körner und Monselise und Barth und Senhofer[1]) gezeigt haben. Wenn man nicht sehr lange nnd nicht sehr hoch erhitzt, wird — wie schon Barth und Senhofer bemerken, fast nur Metasäure gebildet, die durch Krystallisation ihres Kaliumsalzes leicht rein zu erhalten ist. Heintzelmann hat die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Säure studirt, die, um sie ganz sicher frei von Isomeren zu erhalten, vorher in das gut krystallisirende, bei 63° schmelzende Chlorid verwandelt wurde, dass beim Erhitzen mit Wasser auf 140° wieder die Säure lieferte.

Die Metadisulfobenzolsänre wird beim Kocheu mit der concentrirtesten Salpetersäure nicht verändert; mischt man sie jedoch vorher mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure, so tritt auf Zusatz der Salpetersäure sogleich Reaction ein, die durch mehrstündiges Erhitzen in einer Retorte bis zum schwachen Sieden vollendet wird. Das Produkt derselben ist.

Nitrodisulfobenzolsäure, $C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ (SO_3H)_2 \end{cases}$,

die in farblosen, sehr zerfliesslichen Nadeln krystallisirt.

Die Salze sind leicht löslich.

[1]) Diese Berichte VIII, 1477.

Ammoniumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_3NH_4)_2\end{matrix}\right.$	(wasserfrei).
Kaliumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right.$,	(wasserfrei).
Bariumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right.$ Ba	4, 5 und 6 H_2O.
Calciumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right.$ Ca,	2 H_2O.
Bleisalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right.$ Pb,	4 H_2O.
Silbersalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_3Ag)_2\end{matrix}\right.$	(wasserfrei).
Chlorür,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_2Cl)_2\end{matrix}\right.$.	Flache Prismen. Schmelzp. 96°.
Amid,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(SO_2NH_2)_2\end{matrix}\right.$.	Gelbe Nadeln. Schmelzp. 242°.

Amidodisulfobenzolsäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}\right.$, $3H_2O$.

Die Nitrosäure wird mit Schwefelammonium reducirt. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Die meisten Salze sind leicht löslich.

Ammoniumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3NH_4)_2\end{matrix}\right.$,	H_2O.
Kaliumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right.$,	3 und 4 H_2O.
Bariumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right.$ Ba,	$3\frac{1}{2}$ H_2O.
Calciumsalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right.$ Ca,	$\frac{1}{2}$ H_2O.
Bleisalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right.$ Pb,	4 H_2O.
Silbersalz,	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(SO_3Ag)_2\end{matrix}\right.$.	

Die Diazoverbindung bildet sich, wenn in die Lösung der Amidosäure in absolutem Alkohol salpetrige Säure geleitet wird, scheidet sich aber erst auf Zusatz von Aether als bald krystallinisch erstarrendes Oel ab.

3. Ueber die Disulfanilsäure.

Diese Säure ist 1856 von Buckton und Hofmann [1]) entdeckt, später so viel mir bekannt, nicht wieder untersucht. Ihre Eigenschaften, wie aus der Abhandlung jener Chemiker ersichtlich, laden auch nicht grade zu einer erneuten Untersuchung ein. Mir lag daran, die Stel-

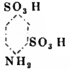
[1]) Ann. 100, 164.

lung der beiden Sulfurylgruppen zu einander kennen zu lernen und Drebes hat darauf bezügliche Versuche ausgeführt.

Sulfanilsäure wurde mit rauchender Schwefelsäure 5—6 Stunden auf 180° im Oelbade erhitzt und aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kalk die überschüssige Schwefelsäure entfernt. Die Lösungen der disulfanilsauren Salze sind zuerst dunkelbraun gefärbt, lassen sich nur sehr schwierig vollständig entfärben und zeigen geringe Neigung zu krystallisiren.

Das Kalium-, Barium- und Bleisalz wurden dargestellt, aber keines so rein erhalten, dass die Analyse scharfe Resultate versprach. Die sehr weit eingedampfte Lösung der freien Säure erstarrt durch Abscheidung kleiner Tafeln, die auch in Weingeist leicht löslich sind. Die wässrige Lösung der freien Säure zersetzt sich beim Einleiten salpetriger Säure unter Stickgasentwickelung, die alkoholische Lösung färbt sich beim Einleiten der salpetrigen Säure tief roth, scheidet aber erst auf Zusatz von Aether ein Oel ab, das auf dem Uhrschälchen krystallinisch erstarrt und sich sehr leicht auch unter Aether zersetzt. Dieses ist die Diazoverbindung, welche mit absolutem Alkohol zersetzt liefert

Metadisulfobenzolsäure. Aus der Säure wurde das Kaliumsalz und daraus das Chlorür dargestellt. Es krystallisirte in Prismen deren Schmelzpunkt wegen eines hartnäckig anhängenden Oels nicht über 60° gebracht werden konnte; (das Chlorür der Metadisulfobenzolsäure schmilzt bei 63°). Aber das aus dem Chlorür gewonnene Amid war nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein und schied sich in Schüppchen, aus verdünnterer Lösung in feinen Nadeln ab, die genau den richtigen Schmelzpunkt des Metadisulfobenzolamids, nämlich 229° zeigten. — Die Structur der Disulfanilsäure ist demnach:



4. Ueber Metamidodisulfobenzolsäure und eine andere Disulfobenzolsäure.

Auch diese Arbeit ist von Drebes unternommen, aber noch nicht vollendet. — Metamidosulfobenzolsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° erhitzt wird in eine Disulfosäure übergeführt, die ziemlich schwer lösliche Salze bildet und deshalb der Untersuchung nicht die Schwierigkeiten entgegensetzt, wie die Disulfanilsäure. Die freie Säure ist eine in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol leicht lösliche, krystallinische Masse.

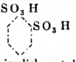
Bariumsalz, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2\end{cases}Ba, H_2O$.

Bleisalz, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2\end{cases}Pb, H_2O$.

In den braun gefärbten Mutterlaugen dieser Salze sind noch viel leichter lösliche enthalten, die möglicher Weise einer isomeren Säure angehören.

Die concentrirte weingeistige Lösung der Metamidosulfobenzolsäure wird von salpetriger Säure nur roth gefärbt, ohne dass sich etwas abscheidet, Aether fällt aber die Diazoverbindung als bald krystallinisch erstarrendes Oel. Bei Zerlegung mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck entsteht

Orthodisulfobenzolsäure



die leicht lösliche aber doch ziemlich gut krystallisirende Salze mit Kalium und Barium bildet.

Das Chlorür krystallisirt in grossen, farblosen, vierseitigen Tafeln, die bei 105° schmelzen.

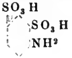
Das Amid bildet entweder weisse Nadeln, oder aus kleinen Nadeln zusammengesetze Warzen, die bei 233° schmelzen.

Vom Chlorür und Amid der Meta- und Para-Disulfobenzolsäure sind die Schmelzpunkte bekannt, weichen aber von den hier beobachteten ab, woraus geschlossen werden muss, dass diese Disulfobenzolsäure die Orthosäure ist.

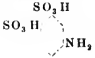
Disulfobenzolsäure.

	Ortho.	Meta.	Para.
Chlorür	105°	63°	132°
Amid	233°	229°	288°

Die Metamidodisulfobenzolsäure kann daher nur die Structur



oder



besitzen.

5. Ueber Dinitrosulfobenzolsäuren.

Schon vor einem Jahr[1]) machte ich Mittheilungen über vergebliche Versuche, welche v. Homeyer zur Darstellung der Dinitrosulfobenzolsäure angestellt hatte; statt dieser Säure wurde Dinitrodisulfo-

[1]) Diese Berichte VIII, 289.

benzolsäure erhalten. Ich habe den Gegenstand weiter verfolgt und auf zwei Wegen die gesuchten Verbindnngen erhalten.

Dinitrobenzol mit ranchender Schwefelsäure erhitzt. Reines bei 89° schmelzendes Metadinitrobenzol wurde mit rauchender Schwefelsäure 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Stieg die Temperatur nicht über 150°, so bildeten sich wohl theerige Zersetzungsprodukte aber keine Snlfosänre, die grösste Menge des Dinitrobenzols blieb unverändert. Wurde die Temperatnr auf 170° erhöht, so platzten die Röhren sehr oft, beim Oeffnen derselben entwickelte sich schwefliche Säure in grosser Menge und neben noch nnverändertem Dinitrobenzol und theerartigen Massen war Dinitrosulfobenzolsänre in geringer Menge entstanden. — Ich habe nnr das Bariumsalz nntersncht, welches bei langsamer Krystallisation in grossen, rothen, regulären Octaëdern krystallisirt. Trotz der damit verbnndenen Unbequemlichkeiten werde ich doch versuchen die Säure auf diesem Wege in grösserer Menge darzustellen.

Nitrosnlfobenzolsänre mit rauchender Schwefelsänre und Salpetersäure erhitzt. Ganz reine Metanitrosulfobenzolsäure wurde mit dem gleichen Vol. ranchender Schwefelsäure und dem doppelten Vol. concentrirter Salpetersäure während 14 Tagen in einer Retorte in gelindem Sieden erhalten nnd die überdestillirte Salpetersäure von Zeit zn Zeit zurückgegossen, die Flüssigkeit dann in einer Schale bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erwärmt, der Rückstand mit Kalk von Schwefelsäure befreit n. s. w.

Die freie Sänre habe ich noch nicht untersucht. Die Salze krystallisiren sehr gut.

Ammoninmsalz, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\ SO_3NH_4\end{matrix}\right.$ (wasserfrei?)

Kaliumsalz, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\ SO_3K\end{matrix}\right. H_2O.$

Barinmsalz, $\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\ SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, 3H_2O.$

Bleisalz, $\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\ SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb, 3H_2O.$

Chlorür, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2)_2\\ SO_2Cl\end{matrix}\right.$. Kleine, weisse Warzen. Schmelzp. 97°.

Amid, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NO_2)_2\\ SO_2NH_2\end{matrix}\right.$. Kurze, gelbe Nadeln. Schmelzp. 235°.

Schwefelammoninm reducirt diese Sänne zn

Diamidosnlfobenzolsänre, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(NH_2)_2\\ SO_3H\end{matrix}\right., \frac{1}{2}H_2O,$

die in grossen, roth gefärbten, leicht löslichen Säulen krystallisirt.

Die hier beschriebene Dinitrosnlfobenzolsäure ist aber nicht die einzige, welche bei Behandlung der Metanitrosulfobenzolsäure mit

Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht. Das aus der rohen Säure dargestellte Bariumsalz giebt zuerst die oben erwähnten Krystalle, während die Mutterlauge ein viel löslicheres, kaum zum Krystallisiren zu bringendes Bariumsalz enthält. Ich habe dieses in das bisher krystallisirende Kaliumsalz verwandelt, dessen Analyse auch der Zusammensetzung eines dinitrosulfobenzolsauren Kaliums entsprach.

Greifswald, 1. April 1876.

155. E. Demole: Einwirkung des Broms auf Aethylenchlorhydrat.

(Eingegangen am 2. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es wird allgemein angenommen, dass das bei längerer Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol entstehende Chloral mehrere Phasen durchmacht, und dass in der ersten Phase Aldehyd gebildet wird, der dann in Chlorprodukte übergeht, entweder in Acetal und Trichloracetal, welches durch HCl in Chloral und Aethylchlorür zersetzt wird, oder indem es direkt 3 Wasserstoffatome gegen 3 Chloratome auswechselt. Mit dem Brom muss sich die Reaction ähnlich verhalten. Wenn also Aethylalkohol mit Brom Bromal liefert nach vorhergehender Aldehydbildung, so frägt es sich, ob das Chlorhydrin auf analoge Weise mit Brom Monochlordibromaldehyd giebt, nach vorhergehender Bildung von gechlortem Aldehyd oder ob der geschlorte Aldehyd, besonders oxydirbar, sich direkt in Chloressigsäure verwandelt, oder ob endlich die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ \vdots \\ CH_2 . Cl \end{array}$$

1 oder 2 H gegen Br auswechselt, um die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ \vdots \\ CH . Br . Cl \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ \vdots \\ CBr_2 . Cl \end{array}$$

zu geben, ohne dass dabei die Alkoholgruppe einer Oxydation unterliegt.

In der Hoffnung, dass die Einwirkung des Broms auf Chlorhydrin in letzterem Sinne stattfinde, wenigstens theilweise [nach Analogie mit der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin (Carius)], habe ich das Studium derselben unternommen. Obgleich die hierbei erhaltenen Resultate nicht die erwarteten sind, so statte ich gleich wohl Bericht darüber ab, da mir dieselben nicht ohne vollständiges Interesse erscheinen.

Das angewandte Chlorhydrin, dessen Siedepkt. zwischen 128—131°

lag, wurde durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glycol dargestellt[1]) (Carius).

Ein Gemisch von 32 Grm. Chlorhydrin = 1 Molek. und 50 Grm. Brom = 1 Molek. weniger 14 Grm. wurden in sehr starken, zugeschmolzenen Glasröhren während 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Wird die Menge Brom vermehrt, so findet man dasselbe unverändert wieder. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein sehr starker Druck und eine beträchtliche Entwickelung von HBr und HCl. Die bernsteingelbe Flüssigkeit lässt zwei Schichten unterscheiden, welche von einander getrennt wurden. Die untere Schicht wurde sorgfältig 3—4 Mal mit Wasser ausgewaschen und das Waschwasser der obern Schicht, die grösstentheils aus Wasser besteht und bromhaltige Körper aufgelöst enthält, beigegeben. Dieselbe wurde 3 Mal mit Aether behandelt, letzterer abgedampft und nun über $CaCl_2$ getrocknet. Die beiden Flüssigkeiten wurden getrennt der fractionirten Destillation unterworfen.

A. Untere in Wasser unlösliche Schicht.

Diese Flüssigkeit siedet zwischen 100—250°, ein grosser Theil davon geht aber schon bei 120° über. Nach sehr zahlreichen Destillationen gelang es mir eine bei 107—109° (u. cor.) siedende Verbindung zu isoliren und zugleich gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass unter 100° gar kein Körper übergeht. Diese Verbindung (107—109) ist chlor- und bromhaltig. Die Bestimmung aller Elemente mit Ausnahme des O führen zu der Formel

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix}Cl\\Br,\end{matrix}\right.$$

Aethylenchlorobromür. Geschmack und Geruch dieses Körpers erinnern an das Aethylenchlorür, in Alkohol und Aether ist es sehr löslich, dagegen in Wasser sehr wenig. KHO gibt in der Kälte beinahe keine Einwirkung aus.

[1]) Das Glycol habe ich nach der im vorigen Jahre veröffentlichten Methode dargestellt. (Annalen der Chemie 177, p. 56.) Zu gleicher Zeit haben Hüfner und Zeller eine Methode zur Darstellung des nämlichen Körpers mitgetheilt. (J. f. prakt. Chemie VII, p. 229.) Diese Methode, welche darin besteht, dass man Aethylenbromid mit Wasser und Kaliumcarbonat kocht, giebt keine schlechten Resultate. Es ist zu bedauern, dass die oben citirten Autoren sich einer als neu vorgegebenen Reaction bedient haben, die aber schon ziemlich lange bekannt war. In der That gelang es Jeltekoff (diese Berichte VI, S. 558) Glycol darzustellen beim Erhitzen des Methylenbromürs oder Aethylenbromürs mit Bleicarbonat oder Bleioxyd und Wasser. Der einzige Unterschied zwischen dieser Methode und derjenigen von Hüfner und Zeller besteht darin, dass letztere Kaliumcarbonat statt Bleicarbonat anwandten.

Siedepunkt.		Siedepunkt.	
$C_2H_4Br_2$	130°	$C_2H_4\langle^{Br}_{Cl}$	107°
$C_2H_4\langle^{Br}_{Cl}$	107°	$C_2H_4\langle^{Cl}_{Cl}$	85°
	Diff. 23°.		Diff. 22°.

Nach dem Abdestilliren dieses ersten Körpers bleibt das Thermometer lange zwischen 115 und 160° und erst nach vielen Destillationen gelingt es 2 Verbindungen zu trennen, von denen die erste bei 129—131° siedet und deren Eigenschaften, sowie die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom auf Aethylenbromür weisen. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, in der Kälte unter dem Einfluss von Alkalien unveränderlich; er besitzt daher Eigenschaften, die ganz verschieden mit denen des Chlorhydrins, dessen Siedepunkt beinahe derselbe ist (128—130°), sind. Die erhaltene Menge Aethylenbromürs ist sehr beträchtlich und grösser als die des Chlorobromürs.

Die zweite Verbindung konnte nicht in einem solchen Grade von Reinheit isolirt werden wie die erste, hauptsächlich wegen der geringern vorgefundenen Menge. Der Siedepunkt blieb constant zwischen 146—149°. Sie stellt einen dickflüssigem, farblosen Körper mit unangenehm süsslichem Geschmack dar. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen führen zu der Formel des Bromhydrins. Der Körper ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich wenn er BrH enthält. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt wird er schon in der Kälte in KBr und Aethylenoxyd zersetzt, mit C_2H_3ClO behandelt erhält man einen nach Früchten riechenden Aether (Bromacetin). Nach 150° ist das Thermometer rasch über 200° gestiegen. Zwischen 230—240° erhält man einen Körper, der nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und es war daher unmöglich denselben zu reinigen. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, mit alkoholischer Kalilauge behandelt liefert er wie das Bromhydrin KBr und Aethylenoxyd. Sein Geruch ist unangenehm und erinnert an die Bromessigsäureäther. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper das Bromacetobromhydrin

$$\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CO.OCH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2Br \end{array}$$

ist, entstanden durch Einwirkung der Bromessigsäure auf Bromhydrin. Dieses sind die 4 Körper der untern Flüssigkeitsschicht.

B. Obere in Wasser lösliche Schicht.

Zuerst beobachtet man bei der Destillation nach Abdampfen des Aethers etwas von den Körpern der untern Schicht, namentlich ein

wenig Bromhydrin und Aethylenbromür mit Wasser und HBr (110 bis 130°). Nachdem das HBr-haltige Wasser überdestillirt ist, steigt das Thermometer rasch auf 200° und bleibt bei 250°. Die Fraction geht ziemlich leicht von statten. Zwischen 200 und 210° erhält man endlich einen krystallisirten Körper, dessen Siedepunkt nach wiederholten Destillationen zwischen 200 und 209° constant bleibt. Dieser Körper krystallisirt beim Erkalten und schmilzt unter 100°; er bildet grosse rhomb., farblose, wenig riechende Krystalle, die sehr zerfliesslich und sehr sauer sind, Diese Säure enthält Brom. Die Analysen ergeben die Formel der Bromessigsäure. Mit Bleicarbonat bildet sie ein in Wasser sehr wenig lösliches Salz, mit Silbernitrat ein solches, das, nachdem es mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verbrannt, die Formel $CH_2BrCO.OAg$ ergiebt. Bei Gegenwart von Wasser wird das Salz bei 100° zerstört unter Bildung von $AgBr$. Diese Bromessigsäure bildet sich in grösster Menge und ist unter allen erhaltenen Produkten am beträchtlichsten. Ungeachtet der grössten Sorgfalt, die ich zur Aufsuchung einer Säure mit niedrigerem Siedepunkt (Chloressigsäure) verwandte, fand ich keine Spur davon.

Die Bromessigsäure (206 — 209) ist nicht das letzte Destillationsprodukt, denn zwischen 220 und 230° erhält man noch eine beträchtliche Menge einer dicken, sehr sauren Flüssigkeit, die während der Destillation beständig Dämpfe von HBr abgiebt. Die ganze Flüssigkeitsmenge, deren Siedepunkt bei 210° beginnt, wurde auf 130° erhitzt und ein trockener Luftstrom durchgeleitet (zur Entfernung der HBr), dann mit Bleicarbonat und etwas Wasser gekocht. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit H_2S behandelt, das PbS durch Filtration entfernt und sodann das Filtrat auf dem Wasserbade abgedampft und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, welcher sogleich eine reichliche Krystallisation, die vollständig in Wasser löslich ist, erzeugt (Abwesenheit von $AgBr$). Die Krystalle wurden mit etwas kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und nachher der Analyse, welche zu der Formel des dibromessigsauren Silbers $\begin{matrix} CHBr_2 \\ CO.OAg \end{matrix}$ führt, unterworfen. Kocht man das Silbersalz mit Wasser, so scheidet sich sogleich Bromsilber ab. Die Dibromessigsäure findet sich im Verhältniss zur Monobromessigsäure in kleiner Menge. Vergebens habe ich die Tribromessigsäure gesucht und ich habe mich von der Reinheit des dibromessigsauren Silbers sogleich überzeugen können, nämlich dass dieses Salz selbst nicht Spuren von tribromessigsaurem Silber enthielt und folglich sich bei der Reaction keine Tribromessigsäure gebildet hatte.

Bei der Reaction, welche bei 130—140° (3 Std.) zwischen 1 Molek. $C_2H_4\begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$ und etwas weniger als ein Molek. Brom stattfindet, bilden sich also folgende Körper:

Wasser, HBr, HCl,
Bromessigsäure und Dibromessigsäure,
Aethylenchlorobromür,
Aethylenbromür,
Bromhydrin,
Bromacetobromhydrin?

Zur Erklärung der Bildung dieser verschiedener Körper habe ich einige Reactionen gemacht, worüber ich berichten werde. Zuerst nehme ich an, dass das Brom auf 2 Arten auf das Chlorhydrin einwirken kann, nämlich 1) als Oxydationsmittel, indem es der Gruppe $CH_2 . OH$ H^2 wegnimmt und 2) als Substitutionsmittel, indem es OH in der nämlichen Gruppe $CH^2 . OH$ vertritt.

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \vdots \\ CH_2 . OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \vdots \\ C{=}O \\ \quad \diagdown \\ \quad\; H \end{array} + 2\,H\,Br.$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \vdots \\ CH_2OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \vdots \\ CH_2\,Br \end{array} + H\,Br + O$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \vdots \\ C{=}O \\ \diagdown \\ \;\; H \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ \vdots \\ CO . OH. \end{array}$$

Das Chlorobromür kann sich ebenfalls sehr wahrscheinlich bei 140° bilden mit Hülfe der gebildeten HBr.

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH_2 . OH \end{array} + BrH = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH_2\,Br \end{array} + H_2O.$$

Es ist ferner möglich, dass sehr concentrirte Bromwasserstoffsäure eine andere Wirkung auf das Chlorhydrin ausübt; es ist möglich, dass das Chloratom gegen das Bromatom ausgetauscht wird unter Bromhydrinbildung (letzteres giebt mit HBr bei 130° Aethylenbromid, wie ich es gezeigt habe, diese Berichte IX, S. 48). Um mich von dem Werthe dieser Vermuthungen zu überzeugen, habe ich gesucht dieselben praktisch zu realisiren.

Während 6—10 Stunden habe ich in einer geschlossenen Röhre ein Gemisch von Chlorhydrin (128—131°) und Bromwasserstoffsäure ($HBr + 5\,H_2O$, Siedepunkt 126°) im Verhältniss von 1 Molek.

$$C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OH \end{array} \right.$$

zu etwas weniger als 1 Molek. reinem HBr auf 160—170° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man am Boden derselben eine dunkelbraune Flüssigkeit, deren Geruch an Aethylenbromür erinnert.

Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser destillirt, das im Destillat abgeschiedene, unlösliche Oel getrennt, über $CaCl^2$ getrocknet und destillirt. Beim Behandeln des Restes des Destillates mit Aether habe ich mich überzeugt, dass derselbe nur Spuren unlöslicher Verbindungen, die ich beschreiben werde, enthält. Die Flüssigkeit siedet schon bei sehr niedriger Temperatur unter 100°. Das Chlorhydrin war sehr rein (128—131°) und enthielt keinen Aether mehr, die Bromwasserstoffsäure wurde mit PBr_3 (172—175) und Wasser dargestellt und enthielt keinen CS_2 (zur Bereitung von PBr_3 angewandt). Diese flüchtige Verbindung konnte also nur durch Wechselwirkung zwischen HBr und $C_2H_4\langle{Cl \atop OH}$ entstanden sein. Nach einigen Destillationen blieb der Siedepunkt constant bei 84—86°. Dieselbe giebt beim Destilliren über CrO_3 kein Brom aber Chlor; beim Behandeln mit KHO in der Wärme entwickelt sich ein Gas, das der Flamme eine grüne Färbung ertheilt; in Wasser ist sie kaum löslich. Die Analysen ergeben die Formel des Aethylenchlorürs $C_2H_4{Cl \atop Cl}$. Dieser Körper entsteht in grosser Menge, wenn kleine Menge Bromwasserstoffsäure auf Chlorhydrin einwirken. Seine Entstehungsweise könnte möglicher Weise erklärt werden, wenn man beachtet, dass die durch HBr in Freiheit gesetzte HCl auf $\begin{matrix} CH_2Cl \\ \vert \\ CH_2OH \end{matrix}$ einwirken kann, um bei der Temperatur von 170° $\begin{matrix} CH^2Cl \\ \vert \\ CH^2Cl \end{matrix}$ zu geben.

Gelegentlich werde ich auf diese Reaction, welche nicht direct mit dem gegenwärtigen Gegenstand zusammenhängt, zurückkommen. Von 100° stieg das Thermometer auf 150°, aber nicht höher. Zwischen dieser Temperatur habe ich genau dieselben Produkte erhalten wie in der Flüssigkeit (untere Schicht), die aus der Einwirkung von Brom auf $C_2H_4{Cl \atop OH}$ resultirt, nämlich Chlorobromür, Aethylenbromür und Bromhydrin.

Diese 3 Körper finden sich nur in sehr kleiner Menge, im Verhältniss zu der grossen Menge $C_2H_4{Cl \atop Cl}$, vor. Aendert man die Bedingungen des Versuches und zwar so, dass man gleiche Moleküle $HBr + 5H_2O$ und $C_2H_4{Cl \atop OH}$ anwendet und während 3—4 Stunden auf 140° erhitzt, so bilden sich die nämlichen Körper, aber nur in einem andern Verhältniss. Die Verbindungen $C_2H_4{Cl \atop Cl}$ und $C_2H_4{Br \atop OH}$

bilden sich in geringer Menge, während die Verbindungen $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Br}$ und $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{Br}$ in sehr grosser Menge entstehen, besonders die letztere.

Diese Thatsachen scheinen mir auf genügende Weise die Gegenwart der Körper $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Br}$, $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{Br}$ und $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{OH}$ bei der Einwirkung des Broms auf das Chlorhydrin zu erklären, obgleich das Chlorobromür, nach meiner Ansicht, sich durch Substitution von Br gegen OH im $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OH}$ bilden kann, wie ich es bereits weiter oben gesagt habe.

Der letzte Versuch, den ich gemacht habe, hatte zum Zweck mich zu überzeugen, ob HBr bei 130—140° $CH_2ClCOOH$ in $CH_2BrCO.OH + HCl$ überführen kann. Da unter den entstandenen Produkten der Einwirkung keine Chloressigsäure gefunden wurde, so muss letztere eine Umwandlung erleiden. 21 Grm. reine Chloressigsäure (185—187) und 42 Grm. HBr + $5H_2O$ wurden während 3 Stunden in geschlossener Röhre auf 140—150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser und Aether behandelt, letzterer abgedampft und die Flüssigkeit destillirt. Das Ganze siedet zwischen 190 und 210°. Neben mehreren Produkten, auf die ich ein anderes Mal zurückkommen werde, habe ich eine beträchtliche Menge einer zwischen 205—209° siedenden, kein Chlor, wohl aber Brom enthaltenden Säure erhalten, deren Eigenschaften und Analysen zu der Formel der Bromessigsäure führen. Was die Dibromessigsäure betrifft, so weiss man, dass sie aus Brom und Bromessigsäure gebildet wird, ihre Gegenwart in den Produkten der Einwirkung des Broms auf $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/Cl}{\backslash OH}$ ist daher leicht zu erklären.

Die Bildung der Bromessigsäure bei der Reaction des Br auf $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OH}$ kann man unmöglich erklären ohne Annahme der vorhergehenden Bildung von Chloraldehyd $\begin{array}{l}CH_2Cl\\ \vdots\\ C{=}O\\ \backslash\\ H.\end{array}$ Wenn dieser Chloraldehyd fähig wäre, mit Brom Bromsubstitutionsprodukte

$$\begin{array}{c}CHBrCl\\ \vdots\\ COH\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c}CBr_2Cl\\ \vdots\\ COH\end{array}$$

zu geben, so würde man gewiss diese Produkte bei der Reaction erhalten und wenn man dieselben nicht vorfindet, so müssen sie sich

auch nicht gebildet haben und es muss der wahrscheinlich sehr oxydirbare Chloraldehyd sogleich in Chloressigsäure übergehen.

Ich erinnere daran, dass Pinner (Jnst. Liebig's Ann. 179, p. 21) in einer interessanten Arbeit über die Einwirkung des Cl und Br auf Aldehyd bei Gegenwart von Wasser gezeigt hat, dass nie Monobrom- oder Monochloraldehyd entstehen, ebenso wenig wie sich die entsprechenden Säuren bilden.

Nach den Resultaten meiner Arbeit würden Chlor- oder Bromaldehyd sogleich in Chlor- oder Bromessigsäure verwandelt, wenn erstere sich bilden würden bei der Einwirkung von Cl oder Br (in H^2O) auf Aldehyd, was eben zu beweisen scheint, dass diese nicht entstehen.

Vevey, 30. März 1876.

---

156. W. Staedel: Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen.

(Eingegangen am 3. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Vor drei Jahren habe ich zuerst die Einwirkung des Zinkstaubs auf Benzophenon beschrieben. Auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung theilte ich mit, dass ich unter den Produkten Diphenylmethan und Tetraphenyläthylen bestimmt nachgewiesen habe; von einem dritten Körper liess ich es unentschieden, ob derselbe Tetraphenyläthan oder nach der Formel:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5$$

constituirt sei. Dieser letztere liefert, wie ich später beobachtete, bei der Oxydation Benzophenon, ist also Tetraphenyläthan. Er stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Graebe[1]) und Sagumeni[2]) beschriebenen Tetraphenyläthan überein..

Wenn jedoch Sagumeni, den von Linnemann[3]) aus einigen Aethern des Benzhydrols erhaltenen Kohlenwasserstoff für Tetraphenyläthan erklärt, so kann ich ihm nicht beistimmen, denn erstens passen Linnemann's Analysen viel besser auf $C_{26}H_{20}$, also Tetraphenyläthylen, als $C_{26}H_{22}$, zweitens ist die Bildung von $C_{26}H_{22}$ aus Bernsteinsäurebenzhydroläther schwer verständlich, drittens gelingt es, durch Einwirkung wasserentziehender Agentien, z. B. PCl_3 auf Benzhydrat Tetraphenyläthylen (Schmelzp. 220°) darzustellen. Ich möchte also vorerst noch Linnemann's Formel $C_{13}H_{10}$ (oder $C_{26}H_{20}$) für den Kohlenwasserstoff als Benzhydrol aufrecht erhalten.

[1]) Diese Berichte VIII, S. 1055.
[2]) Diese Berichte IX, S. 277.
[3]) Ann. Ch. Ph. 133, S. 24.

Vor einiger Zeit erwähnte ich gelegentlich[1]) eines zweisäurigen Phenols aus Diphenylmethan. Ich habe nunmehr einige Aether desselben dargestellt und analysirt nnd Versuche begonnen, den Körper zu oxydiren, um Dioxybenzophenon zu erhalten. Dieselben sind längere Zeit liegen geblieben, sollen aber nun wieder von Neuem aufgenommen worden und möchte ich mir durch diese Notiz nnr die Priorität wahren.

Tübingen, nenes chemisches Laboratorinm, März 1876.

157. W. Staedel und L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol.

(Eingegangen am 3. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Das Verhalten einiger Ketone gegen Ammoniak liess vermuthen, dass bei Einwirkung dieses Körpers auf Chlorsubstitutionsprodukte der Ketone nicht nur ein Ersatz des Cl durch NH_2, sondern, unter geeigneten Bedingnngen, auch ein Austritt des Sauerstoffs der Carbonylgrnppe zn bewirken wäre. Zur Bestätigung dieser Vermnthung stellten wir einige Versuche mit Chloracetylbenzol,

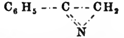
$$C_6H_5 - CO - CH_2Cl,$$

an. Mit grösster Leichtigkeit wird dieses von Ammoniak angegriffen. Wässeriges NH_3 wirkt in der Kälte langsam, rascher in der Siedehitze ein, während alkoholisches NH_3 anch in der Kälte in kurzer Zeit eine vollständige Zersetzung bewirkt. Kocht man Chloracetylbenzol mit wässerigem NH_3 etwa eine Stunde lang, oder erhitzt man es damit in zugeschmolzenem Rohre auf circa 140—150°, so wird es in einer tief rothe bis rothbraune, beim Erkalten vollkommen erstarrende Flüssigkeit verwandelt; alles Chlor ist dann als Salmiak in der wässerigen Lösung. Aus diesem rothen Produkte lassen sich durch Aether zwei nene Verbindungen gewinnen; die Erstere bleibt als in Aether unlöslich zurück, wenn man dasselbe eine kurze Zeit mit Aether in Berührung lässt, die Letztere scheidet sich langsam aus der rothen ätherischen Lösung aus. Der ersten Verbindung kommt nach mehreren Analysen die Formel C_8H_7N zn. Die letztere ist noch nicht analysirt.

C_8H_7N entsteht immer nur in kleiner Menge; wir erhielten aus 15 Grm. Chloracetylbenzol circa 1.2 Grm. desselben. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, Benzol und Eisessig in der Kälte sehr schwer lösslich. Aus heissem Eisessig, sowie aus kochendem Alkohol lässt es sich leicht in schönen, farblosen, seide-

[1]) Diese Berichte VII, S. 1481.

glänzenden, gezackten Blättchen erhalten, die als Conglomerate breiter, spitzer Nadeln erscheinen. Es schmilzt bei 194—195° und sublimirt in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen. In heisser concentrirter Salzsäure löst es sich auf, wird aber theilweise beim Erkalten, vollständig beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wieder krystallisirt oder krystallinisch abgeschieden. Diese dem Indol isomere und wohl den Vertreter einer neuen Klasse von Stickstoffverbindungen (wenn vom Indol, als noch nicht mit voller Sicherheit untersucht, abgesehen wird) repräsentirende Verbindung betrachten wir nach der Formel:



constituirt. Ihre Bildung aus Chloracetylbenzol ist leicht verständlich.

Die zweite Verbindung, allem Anscheine nach das primäre Produkt

$$C_6H_5COCH_2NH_2,$$

entsteht reichlicher bei Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Chloracetylbenzol in der Kälte. Sie krystallisirt leicht in langen Säulen oder Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und Aceton, schmilzt bei 89° und scheint mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Concentrirte Salzsäure löst sie auf, lässt sie aber beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen.

Wir beabsichtigen, die Einwirkung des Ammoniaks auf andere gechlorte Ketone zu untersuchen und behalten uns weitere Mittheilungen vor.

Tübingen, neues chemisches Laboratorium, März 1876.

---

158. O. Wallach: Bemerkung.

Zu der vorhergehenden Abhandlung bemerke ich, dass mich in Gemeinschaft mit Hrn. Dyckerhof, ganz dieselbe Untersuchung beschäftigt hat.

Die Umsetzung des Monochloracetophenon mit Aminen erfolgt ungemein leicht. Am zweckmässigsten erwies es sich, um die Umsetzung mit Ammoniak zu bewerkstelligen, das Chlorid in alkoholischem Ammoniak zu lösen und einige Zeit in verschlossenen Gefässen sich selbst zu überlassen. Schon nach einigen Stunden setzen sich an den Gefässwänden Salmiakkrystalle ab. Der neu gebildete Körper kann schliesslich durch Ausfällen mit Wasser gewonnen und durch Krystallisation aus Alkohol-Aether gereinigt werden; er krystallisirt dann in filzigen Nadeln.

---

159. Robert Schiff: Ueber Aldehydadditionsprodukte.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verbindungen von Aldehydammoniak und Senfölen.

Der Zweck der hier zu beschreibenden Versuche war, auf experimentellem Wege die allgemein angenommene Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ C \begin{cases} OH \\ H \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

für das Aldehydammoniak zu beweisen; die erhaltenen Reactionen waren jedoch zu complicirter Natur, um die völlige Erreichung meines Zieles zu ermöglichen.

Vor allen Dingen erschien es mir von Wichtigkeit, die Existenz der NH_2-Gruppe sicher zu stellen und dazu bot sich mir folgender einfacher Weg.

Aus den schönen Arbeiten über die Senföle, welche wir besonders A. W. Hofmann und Weith verdanken, geht hervor, dass diese Körperklasse ein grosses Bestreben hat, sich mit anderen Atomcomplexen direct zu verbinden. Es ist dies hauptsächlich der Fall mit Ammoniak, primären Aminen, Amidobenzoesäure, überhaupt mit Produkten, welche die NH_2-Gruppe enthalten. Die Reaction ist stets eine sehr glatte, indem sich ein substituirter Sulfoharnstoff bildet:

$$C \begin{cases} N - C_6H_5 \\ S \end{cases} + C_6H_5NH_2 = C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ S \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Bekannt mit der Verbindungsfähigkeit der Senföle, mit der NH_2-Gruppe, lag es nahe zu versuchen, durch diese Reaction die Amidgruppe im Aldehydammoniak nachzuweisen, indem man dasselbe einfach mit einem Senföl zusammenbrachte. Die hierbei zu erwartende Reaction war folgende:

$$C \begin{cases} NC_6H_5 \\ S \end{cases} + \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ C \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ H \end{cases} \end{array} = C \begin{cases} NHC_6H_5 \\ S \\ NH - C \overset{OH}{\underset{H}{-}} CH_3 \end{cases}$$

Es wäre dieser Körper als ein Oxäthylphenylsulfoharnstoff zu bezeichnen gewesen, in welchem man nur auf irgend eine Weise das Hydroxyl nachzuweisen gehabt hätte, um einen ziemlich sicheren Schluss auf die Constitution des Aldehydammoniaks ziehen zu können.

Dieser Körper hat sich auch wahrscheinlich gebildet, jedoch es blieb hierbei die Reaction nicht stehen, so dass nicht dieses Produkt, sondern vielmehr eines seiner Derivate erhalten wurde.

Vorversuche.

Allylsenföl. Ein Molekül Senföl und ein Molekül Aldehydammoniak wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine gewisse Menge eines weissen Körpers aus, da jedoch noch überschüssiges Senföl vorhanden war, wurde das Kölbchen wieder auf das Wasserbad gesetzt, um die Reaction zu vollenden. Es hatte beim Erwärmen durchaus keine Gasentwickelung stattgefunden. Als das Abgeschiedene sich wieder gelöst hatte und eine kleine Menge des Alkohols verdunstet war, nahm die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung an und wurde dickflüssig. Beim Erkalten krystallisirte nichts mehr aus; selbst starke Abkühlung war ohne Einfluss. Durch Zusatz von ziemlich concentrirter Salzsäure oder durch Einleiten von gasförmiger Säure, konnten Krystalle eines organischen Salzes erhalten werden, in dem Falle nämlich, dass jede Erwärmung vermieden worden war, sonst erhielt man nur Salmiak.

Bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wurden dieselben Erscheinungen beobachtet, es wurde jedoch bemerkt. dass sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit alkalisch reagirende Wassertropfen ansammelten. Auch war ein leichter Ammoniakgeruch wahrnehmbar.

Phenylsenföl. Die Versuche mit diesem gaben Resultate, welche den beim Allylsenföl erhaltenen völlig analog waren.

Die Lösung der beiden Ingredenzien wurde ganz gelinde erwärmt und hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bei Anwendung von Chloroform war Ammoniakgeruch schwach bemerkbar, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Wassertropfen ansammelten. Nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels war stets eine verhältnissmässig bedeutende Menge Senföl überschüssig, welches einen weissen krystallischen Körper, das Endprodukt der Reaction, durchdrängte. Um das Verhältniss der auf einander reagirenden Mengen kennen zu lernen, wurden einige quantitative Versuche angestellt:

1. Ein Molekül Aldehydammoniak,
   - " Senföl,

   in alkoholischer Lösung erwärmt gaben:

   Ueberschuss an Senföl. Reaction der Flüssigkeit neutral. Ausbeute ungenügend.

2. Zwei Moleküle Aldehydammoniak.

   Ein Molekül Senföl in alkoholischer Lösung erwärmt ergaben:

   Abwesenheit freien Senföls. Alkalische Reaction der Flüssigkeit. Ausbeute fast quantitativ.

Nahm man bei der Reaction Ammoniak-Abspaltung an, worin ich durch den auftretenden Ammoniakgeruch bestärkt wurde, so waren diese Erscheinungen leicht erklärlich. Denn da sich aus dem Versuche ergiebt, dass das Reactionsverhältniss zwei Moleküle Aldehyd-

ammoniak auf ein Molekül Senföl ist, so musste bei dem Versuche No. I das freiwerdende Ammoniak vom überschüssigen Senföl absorbirt werden, indem sich Phenylthiosinnamin bildete und die Reaction der Flüssigkeit neutral wurde.

Im zweiten Falle hingegen war alles Senföl aufgebraucht, so dass das entbundene nnd im Alkohol gelöste Ammoniak die alkalische Reaction hervorrufen musste.

Einwirkung von Aldehydammoniak auf Phenylsenföl.

Ein Molekül Phenylsenföl und zwei Moleküle Aldehydammoniak wnrden in absolnt alkoholischer Lösnng zusammengebracht und auf dem Wasserbad erwärmt. Es ist dabei wohl darauf zu achten, dass die Menge des Lösungsmittels eine nicht zu geringe sei, widrigenfalls der Versuch häufig missglückt, indem sich ein brauner, höchst unangenehmer Syrup bildet, der nicht mehr znm Krystallisiren gebracht werden kann. Ist aber die Reaction in einem bedeutenden Alkoholquantum vor sich gegangen, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt nnd mit Alkohol ausgewaschen wurde. Durch einige Krystallisationen aus siedendem Weingeist erhält man schöne weisse, silberglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 148° liegt. Beim Schmelzen zersetzt sich die Substanz unter Braunfärbung und starker Gasentwickelung.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.
C	57.53	57.26
H	7.05	6.95
N	15.30	—
S	14.42	—

Hiernach entspricht der Körper der Formel:

$$C_{22} H_{31} N_5 O_2 S_2,$$

wofür sich berechnet:

C	57.27 pCt.
H	6.72 -
N	15.18 -
S	13.89 -

Die Bildung eines Körpers von der empirischen Znsammensetzung:

$$C_{22} H_{31} N_5 O_2 S_2$$

ist verständlich, wenn man die, auf experimentellem Wege, gemachten Erfahrungen zusammenhält.

Bei der Reaction war beobachtet:

1. dass die Einwirkung zwischen zwei Molekülen Aldehydammonik und einem Molekül Senföl erfolge;
2. dass Ammoniak abgespalten werde;

3. dass Wasser sich ausscheide, wie dies der eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuch in Chloroformlösung nachweist, indem sich auf der Flüssigkeit bei der Reaction Wassertropfen alkalischer Reaction (von NH_3 herrührend) abgeschieden hatten.

Man hätte sonach:

$$\begin{array}{lcl} \text{2 Mol. Aldehydammoniak} & = & C_4\ H_{14}\ N_2\ O_2 \\ \text{1 Mol. Phenylsenföl} & = & C_7\ H_5\ N\ \ S \\ \hline & & C_{11}\ H_{19}\ N_3\ O_2\ S \\ \text{minus Wasser} & & H_2\ \ O \\ \hline & & C_{11}\ H_{17}\ N_3\ O\ S \end{array}$$

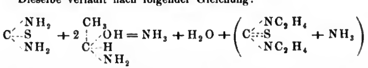
Würden nun zwei Moleküle dieses Körpers unter Ammoniakabspaltung zusammentreten, so erhielte man:

$$\begin{array}{lcl} \text{2mal } C_{11}\ H_{17}\ N_3\ O\ S & = & C_{22}\ H_{34}\ N_6\ O_2\ S_2 \\ \text{minus } NH_3 & = & H_3\ N \\ \hline & & C_{22}\ H_{31}\ N_5\ O_2\ S_2 \end{array}$$

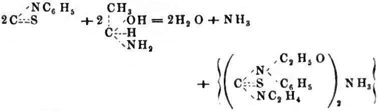
Selbstverständlich ist es sehr schwierig die atomistische Constitutionsformel eines Moleküls, von so complicirter Zusammensetzung festzustellen und muss man sich daher vorerst mit Hypothesen begnügen. Ebenso ist es unstatthaft von der Bildung dieser Verbindung einen Rückschluss auf die Structur des Aldehydammoniak ziehen zu wollen, obschon die Existenz der NH_2-Gruppe, durch die Verbindungsfähigkeit mit den Senfölen, bedeutend wahrscheinlicher gemacht wird.

Höchst naheliegend ist es, meine Körper mit der Reaction in Verbindung zu bringen, welche Nencki[1]) seiner Zeit, bei Einwirkung von Aldehydammoniak auf Sulfoharnstoff, entdeckte.

Dieselbe verläuft nach folgender Gleichung:



während die von mir beobachteten Körper sich vielleicht nach einer dieser ähnlichen Gleichung bilden.

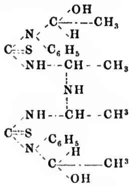


[1]) Diese Berichte VII, 162.

Diese Gleichung drückt ebenfalls die Bildungsweise der Allyl- nnd Aethylverbindung ans, je nachdem man die Gruppe $C_6 H_5$ darch $C_3 H_5$ oder $C_2 H_5$ ersetzt.

Da das Molekül meiner Verbindnngen noch Sauerstoff enthält, so interessirte es mich zu erfahren, ob derselbe einer Hydroxylgruppe, wie sie im Aldehydammoniak wahrscheinlich ist, angehöre, jedoch gahen mir die angestellten Experimente hierüher keinen Aufschluss.

Man könnte wohl diese Verhindungen durch folgende, freilich noch nicht hewiesene Formel ausdrücken, welche mit Bildungsweisen und Reactionen in völligem Einklang steht.



Löslichkeiten:

	kalt.	warm.
Wasser	kanm	ziemlich
Alkohol	schwach	gnt
Aether	nicht	sehr wenig
Schwefelkohlenstoff	wenig	wenig
Benzol	nicht	fast nicht
Chloroform	gnt	sehr gnt

Die Suhstanz wird in der Kälte von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Damit erwärmt, tritt sogleich starke Aldehydentwicklung ein. Ebenso wirken concentrirte Säuren und Alkalilösungen. Auch schon siedendes Wasser zersetzt sie, obschon sehr langsam. Auf der Zunge hat sie einen sehr intensiv hittern Geschmack, welcher mit dem des schwefelsauren Chinins täuschende Aehnlichkeit hat.

Da die Suhstanz gegen Sänren so unheständig ist, so liess sich voraussehen, dass es schwierig sein werde, Salze darzustellen. Nur mit Salzsäure lässt sich eine Verhindnng erzielen und zwar, wenn man die gasförmige Säure in eine kalt gehaltene Chloroformlösung des Körpers leitet. Das Salz fällt alsdann sogleich als weisse Gallerte. Es nm zu krystallisiren gelingt nicht; dass das Produkt ein H Cl-

Salz sei, geht daraus hervor, dass es sich durch Zusatz von $Ag\,NO_3$ völlig seines Chlorgehalts berauben lässt.

Mit concentrirter Salzsäure längere Zeit auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, liefert das Phenylsenfoel-Aldelydammoniak als gasförmige Produkte: Aldelyd, $H_2\,S$ und CO_2, während im Rückstande Salmiak und Anilin nachgewiesen wurden.

Einwirkung von Acetanhydrid.

Bildnng von Acetylphenylthiosinnamin.

Trägt man die Krystalle der Phenylverbindnng in einen Ueberschuss von auf dem Wasserbade erhitzten Acetanhydrids ein, so lösen sich dieselben rasch in der Flüssigkeit auf, welche hiebei eine dunkelrothe Färbuug annimmt.

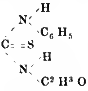
Während der ganzen Dauer der Reaction war der Geruch nach Aldehyd bemerkbar, so dass es also von vorneherein unwahrscheinlich war, auf diesem Wege zu einem directen Derivate der angewandten Substanz zu gelangen.

Beim Erkalteu schied sich aus der Lösung eine grosse Menge wohl ausgebildeter Krystalle ab und die von denselben abgegossene Mutterlauge gab auf Zusatz von heissem Wasser eine weitere mit der ersten identische Krystallisation. Das so erhaltene Produkt wurde mit heissem Wasser gewaschen, um alles Acetanhydrid zu zersetzen und die dabei gebildete Essigsäure zu entfernen. Hierauf krystallisirte ich die Substanz mehrmals aus heissem Alkohol um, woraus es in prachtvoll irisirenden, perlmutterartigen Blättchen erhalten wird.

Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 173°, ohne sich dabei zu zersetzen.

Nach dem Verlauf der Reaction war zu vermuthen, dass sich unter Aldehydabspaltung das Acetbylphenylthiosinnamin gebildet habe, auch hat die Analyse, wie folgt diese Voraussetzung bestätigt.

Die Formel



$= C_9\,H_{10}\,N_2\,OS$

	verlangt	gefunden I.	II.
C	55.67	55.40	55.36
H	5.15	5.26	5.07
N	14.44	—	—
S	8.25	—	—

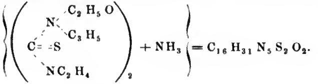
Die Substanz bildet, wie erwähnt, schöne weisse Blätter, welche in Eisessig, Aether und Chloroform sehr leicht, in Alkohol hingegen etwas schwerer löslich sind. Von kaltem Wasser werden sie fast gar nicht, von kochendem nur sehr wenig aufgenommen.

Bei Einwirkung von PBr_3 auf die ursprüngliche Verbindung erhielt ich zwar ein Bromür, jedoch war dasselbe so harziger und schwieriger Natur, dass ich mich nicht weiter damit beschäftigen konnte.

Einwirkung von Aldehydammoniak auf Allylsenföl.

Zwei Moleküle Aldehydammoniak und ein Molekül Allylsenföl werden in alkoholischer Lösung zusammengebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine weisse Krystallmasse aus, die, oftmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in schönen, weissen Nadeln anschiesst, deren Schmelzpunkt bei 107 bis 108° liegt. Es findet bei dieser Temperatur keine Zersetzung statt, dieselbe tritt aber bei 150° unter Braunfärbung und Gasentwicklung ein.

Die Substanz ist analog mit der oben beschriebenen Phenylverbindung zusammengesetzt, es kommt ihr daher folgende Formel zu:



	Berechnet.	Gefunden.
C	49.35	49.30
H	7.97	8.12
N	17.99	—
S	16.45	—

Der Körper ist in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem Wasser. Ein Versuch, ihn aus Wasser umzukrystallisiren, welcher Weg, bei einer Probe mit ganz geringer Menge Substanz, gute Resultate geliefert hatte, missglückte völlig und führte zum Verluste der ganzen angewandten Portion. Die Lösung färbte sich beim Erwärmen unter Aufwallen rothgelb und hinterliess beim Verdunsten einen Syrup, auf welchen ich sogleich näher zurückkommen werde. Ein ähnliches Phänomen habe ich bei der Phenylverbindung zu erwähnen Gelegenheit gehabt.

Das Allylprodukt ist im Allgemeinen unbeständiger als das entsprechende Phenylderivat. Schon bei langem Kochen in verdünnter alkoholischer Lösung entwickelt sich etwas Aldehyd und macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. In derselben Richtung, nur bedeutend rascher, wird es von Alkalien und Säuren in der Wärme zersetzt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die abgekühlte Chloroformlösung desselben erhält man, in der oben beschriebenen Weise, ein unbeständiges, salzsaures Salz in kleinen, weissen, mikroskopischen Nadeln.

Beim Erhitzen mit concentriter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich die erwarteten Produkte. Es war das Allylamin leicht an seinem charakteristischen Geruch und an seiner Eigenschaft, Metallsalze zu fällen, zu erkennen.

Ich gehe nun auf die Untersuchung des vorhin erwähnten rothen Syrups zurück, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser erhalten worden war.

Derselbe wurde in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte völlig sich selbst überlassen und die andere mit halb concentrirter Salzsäure versetzt.

Ueber Nacht hatte sich in letzterer Portion eine hübsche Krystallisation, bestehend aus weissen Nadeln, gebildet. Dieselben wurden abfiltrirt mit Alkohol und Aether, worin sie jedoch etwas löslich sind, rasch ausgewaschen und zum Behufe einer Chlorbestimmung getrocknet. Die getrocknete und abgewogene Substanz wurde in warmem Wasser gelöst, salpetersaures Silber zugesetzt und der entstandene Niederschlag von Chlorsilber abfiltrirt und weiter bestimmt. Ich erso 15.62 pCt. Chlor. Aus dem, in der Wärme klaren Filtrate schied sich beim Erkalten eine prachtvolle weisse Krystallisation eines Silberdoppelsalzes ab. Dasselbe bestand aus schön ausgebildeten Nadeln, welche sich aus Wasser leicht umkrystallisiren liessen und sich im trockenen Zustande sehr lichtbeständig erwiesen. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper rasch, fast stürmisch und lässt Schwefelsilber zurück. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt.

0.2645 Gramm Substanz hinterliessen:
0.1129 - Schwefelsilber,
entsprechend 37.2 pCt. Silber.

Vor längerer Zeit haben Löwig und Weidmann[1]) eine Silberverbindung des Allylthiosinamins dargestellt, deren Formel:

$$C_4 H_8 N_2 S + Ag NO_3$$

37.76 pCt. Silber verlangt, so dass ich, da überdies die von jenen Autoren angegebenen Eigenschaften völlig mit den von mir beobachteten übereinstimmen, sicher sein konnte, die gleiche Verbindung unter Händen zu haben.

Obschon das salzsaure Allylthiosinamin 23.27 pCt. Chlor verlangt und ich nur 15.62 pCt. gefunden habe, so ist die von mir analysirte Verbindung dennoch als dieses Salz anzusprechen; denn Will[1]) hat

[1]) Gmelin, V, 227.

in seiner oben angeführten Abhandlung nachgewiesen, dass eine warme, wässerige Lösung von Thiosinnamin reichlich frisch gefälltes Chlorsilber auflöst. Daher ist es wohl nicht zu verwundern, wenn ich, anstatt 23.27 pCt. Chlor, nur 15.62 pCt. nachweisen konnte.

Die Bildung von Allythiosinnamin, durch Zersetzung der Allylverbindung, hat jedoch auf einem anderen Wege eine viel sicherere und unzweideutigere Bestätigung noch aufzuweisen.

Der, wie vorn angegeben, sich selbst überlassene Theil des rothen rothen Syrups hatte, nach ungefähr einmonatlichem Stehen, eine dicke Krystallkruste auf dem Boden des Gefässes abgesetzt, welche sich als verschieden von der ursprünglichen Verbindung erwies. Die Krystalle wurden mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in prachtvoll ausgebildeten, weissen bis farblosen rhombischen Säulen erhalten wurden. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 74 Grad und hatten überhaupt alle Eigenschaften des bekannten Allylthiosinnamins.

Die Formel $C_4 H_8 N_2 S$

	verlangt.	gefunden.
C	41.38	41.60
H	6.89	7.12
N	24.14	
S	27.59.	

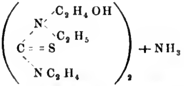
Es spaltet sich sonach das Additionsprodukt von Aldehydammoniak und Allylsenföl, beim Erhitzen mit Wasser in Thiosinnamin, Aldehyd und Ammoniak.

Einwirkung von Aldehydammoniak auf Aethylsenföl.

Der in analoger Weise, mit den schon beschriebenen Produkten, erhaltene Körper, zeichnet sich vor denselben durch seine ausserordentlich grosse Krystallisirfähigkeit aus. Er bildet schöne, silberglänzende Nadeln, die bei 118—119°, ohne Zersetzung, schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass ihre Zusammensetzung, derjenigen der schon erwähnten Verbindungen, analog ist.

Die Formel



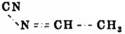
	verlangt.	gefunden.
C	46.03 pCt.	46.30
H	8.49	8.50
NSO	45.48.	

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Wasser leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser. Sie verhält sich in allen Stücken analog mit den oben beschriebenen Gliedern derselben Reihe.

Versuche, welche ich anstellte, durch Addition von Hydroxylamin an Senföle einen Oxysulfoharnstoff zu erhalten, gaben bis jetzt kein befriedigendes Resultat. Bemerkenswerth ist es jedoch, dass bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung freien Hydroxylamins auf ein Senföl, bei der geringsten Erwärmung sich aller Schwefel des Senföls als solcher in schönen Spiessen abscheidet. Es scheint hier das Hydroxylamin ähnlich wie das Jod in der Hofmann'schen Reaction auf die Senföle einzuwirken.

Soeben bin ich mit dem Studium der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Cyanamid beschäftigt, indem ich nach Analogie meiner und Nencki's Versuche erwarte, dass ein Körper von der Formel

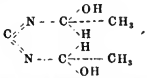
 folgendes Reactionsprodukt gebe:



während hingegen eine Verbindung von der Structur



dieses geben sollte



Ich hoffe hierüber bald berichten zu können.

Zürich, April 1876.

---

160. E. Ullrich und H. v. Perger: Ueber Anthraxanthinsäure.

(Eingegangen am 8. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Die letzte Mittheilung der HH. E. Schunk und H. Römer über Isoanthraflavinsäure (diese Berichte IX, S. 379) giebt uns Anlass in kurzen Zügen die von uns aufgefundene Anthraxanthinsäure mit der Anthraflavinsäure und der neuen Isoanthraflavinsäure nach Angabe der citirten Mittheilung zu vergleichen:

I. Anthraflavinsäure.	*II. Isoanthraflavinsäure.*	*III. Anthraxanthinsäure.*
1. Krystallisirt aus wässerigem Alkohol ohne Krystallwasser.	1. Mit Krystallwasser.	1. Ohne Krystallwasser.
2. In Eisessig schwerer als in Alkohol löslich.	2. Gleichfalls.	2. Gleichfalls, in kaltem Eisessig unlöslich, selbst bei Siedhitze schwer. In kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem leichter.
3. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.	3. Langen, glänzenden Nadeln.	3. Aus heissem Alkohol in goldglänzenden, kleinen Nadeln beim Erkalten der Lösung fallend.
4. In Benzol und Aether[1]) fast unlöslich.	4. Gleichfalls.	4. In Benzol unlöslich, in Aether löslich, leichter als in kaltem Alkohol.
5. In conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.	5. Mit tiefrother Farbe löslich.	5. Mit rother Farbe löslich.
6. In kaltem Barytwasser unlöslich.	6. Leicht löslich.	6. Fast unlöslich. In heissem Barytwasser löslich, beim Erkalten krystallisirt das Salz in rothbraunen Nadeln aus. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Barytwasser total zersetzt und gefällt[2]).
7. In kaltem Kalkwasser schwer, in heissem noch weniger löslich.	7. Leicht löslich.	7. In kaltem Kalkwasser sehr wenig löslich, in heissem noch schwerer.
8. In alkoholischer Bleizuckerlös. leicht löslich.	8. Gleichfalls.	8. In der Kälte sehr wenig löslich.
9. Aus der Lösung des Bariumsalzes scheidet Kohlensäure die Säure aus, bei Kochen bildet sich wieder das Salz.	9. Gleichfalls.	9. Gleichfalls.
10. Die Lösung in Alkalihydroxyden gelbroth.	10. Tiefroth.	10. Schön gelbroth, nach kurzem Stehen nicht zu sehr verdünnter Lösungen krystallisirt bei Ueberschuss des Alkalis das Salz in prächtig orangen bichromsäurerothen, filzigen Nadeln. Bei genügender Concentration gelatinirt infolge dessen förmlich die Lösung (Trennungsmethode). Das reine Natronsalz ist leicht umzukrystallisiren; in Alkohol löslich, kann es durch Aether daraus schön krystallisirt werden.

[1]) Diese Berichte IV, Seite 859, Zeile 29 v. o. gilt in der Mittheilung des Hrn. E. Schunk die Anthraflavinsäure als in Aether löslich.

[2]) Ueberschuss an Barytwasser bedingt die Unlöslichkeit; das reine Barytsalz ist leichter löslich.

I. Anthraflavinsäure.	*II. Isoanthraflavinsäure.*	*III. Anthraxanthinsäure.*
11. Sublimirt in Nadeln oder Blättchen mit gleicher Farbe.	11. Ebenso.	11. Bei Luftzutritt im Rohr erhitzt, zersetzt sich ein Theil, der Rest sublimirt in prächtig irisidirenden, gelben Blättchen.
12. Färbt Beizen nicht an.	12. Ebenso.	12. Ebenso.
13. Durch Schmelzen mit Aetznatron: Alizarin [1]).	13. Durch Schmelzen ein Produkt von rothvioletter Farbe.	13. Konnte bisher auf keine Art durch Schmelzen mit Aetznatron verwandelt werden.
14. Gewinnbar aus dem Alizarin des Handels.	14. Ebenso. (Marke f. „Rothstich" (?).	14. Neben reinem Isopurpurin (Neuroth der Alizarinfabrik: Przibram u. Comp.) aufgefunden.
15. Von der Sulfirungsmethode reinen Anthrachinons unabhängig.	15. Ebenso.	15. Bisher nur unter bestimmten Verhältnissen der Sulfirung chemisch reinen Anthrachinons erhalten.

Aus vorstehender Tabelle ergiebt sich die Verschiedenheit der drei Säuren, insoweit als ihre Eigenschaften derzeit bekannt sind, und wir glauben durch diesen Vergleich am besten die Verdächtigung zurückgewiesen zu haben, welche die HH. E. Schunk und H. Römer in oben citirter Mittheilung auszusprechen für nöthig fanden, als hätte ihre vorläufige Notiz uns erst Anlass zu unserer Arbeit geboten.

Wenn wir bisher keine Eigenschaften der Anthraxanthinsäure mitgetheilt haben, so geschah es aus dem in unserem Schreiben d. d. 13. Januar an die chemische Gesellschaft zu Berlin angeführten Grunde, demzufolge wir eine Abhandlung über den Gegenstand sammt Präparaten und Rohstoff Hrn. Prof. Rosenstiehl zur Publication und detaillirten Studium übersendet hatten, dem wir weitere Mittheilung vorbehalten.

Wenn wir nach der vorläufigen Mittheilung über die Isoanthraflavinsäure uns bemüssigt fühlten, unsere Auffindung der chemischen Gesellschaft mitzutheilen und durch Mitsendung von Präparaten dieselbe zu bestätigen, so thaten wir dies im vollen Bewusstsein, seit Monaten den Körper (Anthraxanthinsäure) zu kennen; leider hatten wir unterlassen, durch „vorläufige Notiz" das Terrain zu occupiren.

Die Eigenschaften, welche in der ersten Angabe über Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure enthalten sind, differiren in einzelnen Fällen mit jenen, die wir bei der Anthraxanthinsäure fanden, trotzdem glaubten wir eher die Identität der beiden letztgenannten annehmen zu sollen, weil die Löslichkeitsverhältnisse bezüglich Baryt- und Kalkwassers, nicht allein für die Annahme des gegentheiligen

[1]) Auerbach, Anthracen und Derivate. Schunk, Antraflavinsäure Proc. Lit. and Phil. Soc. 1871. C. Liebermann, diese Berichte V, S. 868.

Falles bestimmend sein konnten, und die wichtige Lösungsreaction in Alkalien noch keine Erwähnung gefunden hatte.

Königsberg bei Eger, 4. April 1876.

---

161. F. Kessler: Vorlesungsversuch: Objective Darstellung des Sonnenspectrums.

(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die zur objectiven Darstellung des Spectrums gebräuchliche Einrichtung, das aus dem Spalt eines Heliostaten oder einer electrischen Lampe austretende Lichtband durch ein oder mehrere Schwefelkohlenstoffprismen zu zerstreuen und als Spectrum durch eine Linse auf eine weisse Fläche zu projiciren, lässt sich, sofern zur Erzielung deutlicher Bilder ohnehin ein Sammelapparat erforderlich ist, mit Vortheil dahin abändern, dass man die Linse durch einen Hohlspiegel ersetzt und mittelst dieses die Strahlen, nachdem sie das Prisma oder die Prismen passirt haben, ein zweites Mal in umgekehrter Richtung durch dieselben Prismen auf die Fläche, in welcher sich der Spalt befindet, zurücksendet. Man spart auf diese Weise die Hälfte der Prismen oder erlangt mit einer gegebenen Anzahl derselben den doppelten Effect.

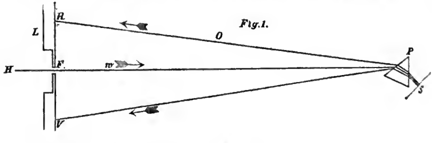
Die beifolgende Zeichnung Fig. 1 giebt in $\frac{1}{10}$ nat. Grösse die von mir vorläufig mit einem Prisma für das Sonnenspectrum getroffene Vorrichtung.

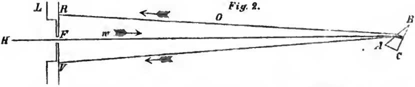
In einer das helle Zimmer L mit dem dunklen Zimmer O verbindenden Thüre ist der Spalt F eingelassen und ist die nach dem dunklen Zimmer gekehrte Fläche auf beiden Seiten des Spalts mit nassem Papier belegt. Den von einem Heliostat in der Richtung HF in das dunkle Zimmer eintretenden Strahlen wird vorerst der Hohlspiegel S, dessen Radius etwa 1 Meter beträgt, so entgegengekehrt, dass unmittelbar neben dem Spalt ein scharfes und ihm gleich grosses Bild entsteht; sodann setzt man das Prisma P vor den Spiegel und bringt dasselbe mittelst des nunmehr seitlich gehaltenen Spiegels auf das Minimum der Ablenkung; endlich wird der Spiegel, wie die Zeichnung angiebt, so gerichtet, dass das Spectrum auf beiden Seiten des Spalts erscheint. Durch kleine Aenderungen in der Winkellage des Spectrums wie auch des Spiegels gelingt es leicht, beliebige Theile des Spectrums zur Deckung mit dem Spalt, dagegen andere zur grössten Deutlichkeit zu bringen, so dass die stellenweise Unterbrechung des Spectrums durch den Spalt kaum in Betracht kommt. Das Spectrum hat bei den angegebenen Dimensionen von Fraunhofer B bis H eine Länge von etwa 26 Cm. und erscheinen beispielsweise die drei Hauptlinien der Gruppe b für sechs bis acht nebenstehende Personen vollkommen getrennt — selbst wenn, wie hier der Fall, die Ränder des Spalts aus freier Hand gefeilt und der Spiegel ein gewöhnlicher

mit Amalgam belegter sogenannter Rasirspiegel war. Ist man im Stande, letzteren durch einen guten, doppelt soviel Licht reflectirenden Silberspiegel zu ersetzen, so lässt sich erwarten, dass man auch dessen Radius, also die Länge des Spectrums verdoppeln kann, um so die Erscheinung einer grösseren Menge von Personen gleichzeitig zu zeigen.

Bei einer solchen Aufstellung kann man auch, da der Ort, wo das Spectrum erscheint, derselbe bleibt, die Zerstreuungsfähigkeit verschiedener Prismen und Prismensysteme unmittelbar nach einander vergleichen und den Zuhörern veranschaulichen. Setze ich z. B. den mittleren Theil eines fünfprismigen grossen Hofmann'schen Spectroskops a vision directe an die Stelle des Schwefelkohlenstoffprismas, und bringe die optische Axe des Spiegels wieder in die Verlängerung von *HF*, so erlangt der Raum von Fraunhofer *D* bis Ende *b* eine Länge von 6 Cm., während dieselbe Entfernung bei dem Schwefelkohlenstoffprisma von 60° nur 5 Cm. betrug. Die grosse Differenz in der relativen Helligkeit der verschiedenen Farben (das Violett bei den nach dem Amici'schen Princip construirten Spectroskopen ist nämlich sehr schwach) fällt sofort in die Augen u. s. w.

Eine noch compendiösere Form des ganzen Apparates ist Fig. 2 ein Prisma *ABC* von 30° brechendem Winkel, dessen Hinterfläche *BC* sphärisch geschliffen und mit Spiegelbelegung versehen ist. Fig. 2 erläutert auch ohne Beschreibung diese Form, deren Wirkung allerdings nur äquivalent der eines Prismas von 60° unter gewöhnlichen Umständen ist.





Wenn der Versuch, wie hier, in einem unvollständig verdunkelten Zimmer angestellt wird (sonst vermuthlich nicht), nimmt die Erkennbarkeit der dunklen Linien im violetten Theile des Spectrums erheblich zu, sobald man das Spectrum durch ein nicht zu dunkel gefärbtes Cobaltglas betrachtet.

Bochum, im April 1876.

162. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Tetrachlorbenzol.

(Eingegangen am 8. April.)

Werden im Benzol 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff durch einerlei Substanz vertreten, so lassen sich je 3 Isomere vorhersehen, welche man zweckmässig als symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart gruppirt definiren kann.

	Symmetrisch.	Unsymmetrisch.	Benachbart.
Biderivat	1, 4	1, 3	1, 2
Triderivat	1, 3, 5	1, 3, 4	1, 2, 3
Tetraderivat	1, 2, 4, 5	1, 3, 4, 5	1, 2, 3, 4.

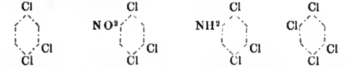
Von den Tetraderivaten des Benzols ist nur das unsymmetrische Tetrabrombenzol (Schmelzp. 98°) genau untersucht. Die Constitution des gewöhnlichen Tetrachlorbenzols (Schmelzp. 139°) ist unbekannt, über das entsprechende Tetrabrombenzol gehen die Angaben weit auseinander (Schmelzp. 137—140° und 160°). Wir haben das unsymmetrische Tetrachlorbenzol aus dem gewöhnlichen Trichloranilin (2, 3, 5; NH_2 bei 1) dargestellt, in derselben Weise wie $C_6H_2Br_4$ (Schmelzp. 98°) aus dreifach gebromtem Anilin bereitet wurde. Wir erhielten zunächst das salpetersaure Diazosalz

$$C_6H_2Cl_3N_2 . NO_3,$$

fällten dies mit Platinchlorid und zerlegten den Niederschlag durch Glühen mit Soda.

Das unsymmetrische Tetrachlorbenzol krystallisirt aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 50—51° und siedet bei 246° (Thermometer in Dampf). In C_6H_6 löst es sich leicht, noch leichter in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff. Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure liefert es $C_6HCl_4(NO_2)$, das in Nadeln anschiesst, sich leicht in CS_2, C_6H_6 und heissem Alkohol löst und bei 20—22° schmilzt.

Das gewöhnliche Tetrachlorbenzol hat sich als symmetrisch constituirt erwiesen. Wir erhielten es nämlich aus dem Trichloranilin (vom Schmelzp. 94—95°), das durch Nitriren und Reduciren aus dem gewöhnlichen (unsymmetrischen) Trichlorbenzol entsteht. Man hat nämlich:

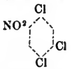


Trichlorbenzol (Schmelz. 16°.) — Schmelzp. 58°. — Schmp. 94—95°. — Schmp. 137—138°.

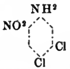
Dass dem Trichlornitrobenzol (Schmelzp. 58°) wirklich die Constitution zukommt, haben wir auf folgende Weise ausser Zweifel gesetzt. Wir erhitzten dasselbe mit alkoholischem Ammoniak auf

200°, wodurch Dichlornitroanilin entstand. Letzteres mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen, bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus C_6H_6 lange, rothe Nadeln vom Schmelzp. 171°. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in C_6H_6, fast gar nicht in CS_2 oder Ligroin. In concentrirter Salzsäure löst es sich und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt.

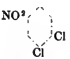
Beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol lieferte uns das Dichlornitroanilin nitrirtes Orthodichlorbenzol (Schmelzp. 43°). Diesen Körper haben wir schon früher beim Nitriren von Dichlorbenzol erhalten und seine Constitution festgestellt. Zur völligen Sicherstellung haben wir das $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ in Dichloranilin (Schmelzp. 71.5°) übergeführt und dessen Acetylderivat (Schmelzp. 121°) dargestellt. Es ist also:



Schmelzp. 58°.



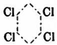
Schmelzp. 171°.



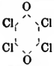
Schmelzp. 43°.

Für das synthetisch bereitete symmetrische Tetrachlorbenzol fanden wir den Schmelzpunkt: 137—138° und Siedepunkt: 243 bis 246° (Therm. im Dampf). Das daraus erhaltene Nitroderivat $C_6HCl_4(NO_2)$ schmolz bei 98°. Jungfleisch giebt folgende Zahlen: 139° und 240°, sowie 99°.

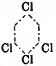
Einen höchst charakteristischen Unterschied zeigen beide Tetrachlorbenzole in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure. Erhitzt man sie nämlich damit, behufs Nitrirung, so liefert das symmetrische Tetrachlorbenzol ansehnliche Mengen von Chloranil. Das unsymmetrische giebt so keine Spur Chloranil. Es ist dies ein neuer Beweis für die Para-Stellung der Sauerstoffatome im Chinon.



Schmelzp. 137—138°.



Chloranil.



Schmelzp. 50—51°.

Es erübrigt noch, das benachbarte Tri- und Tetrachlorbenzol darzustellen. Wir haben zu diesem Zweck einen Weg eingeschlagen, der uns in sehr einfacher Weise das gesuchte Trichlorbenzol (Schmelzp. 53—54°) gab. Wir zweifeln daher nicht, dass uns schon in nächster Zeit die gesuchte Verbindung zu Gebote stehen wird. Damit sind aber sämmtliche Chlorderivate, welche das Benzol zu liefern im Stande ist, bekannt.

St. Petersburg, den 24. März/5. April 1876.

Correspondenz.

163. H. Schiff, aus Florenz, den 4. April 1876.

Anschliessend an frühere Mittheilungen (vergl. Berichte VIII, p. 905) bespricht G. Bellucci (Gazz. chim.) nun ausführlicher die Beobachtungen, welche von ihm und von Anderen über die Bildung von Ozon bei Verstäubung von Wasser gemacht worden sind. Er bestätigt, dass Wasser, worin feste Substanzen gelöst enthalten sind, bei seiner Verstäubung mehr Ozon erzeugt, als reines Wasser. So beobachtete man auch stärkeren Ozongehalt bei starken Seewinden, welche Salzwassertröpfchen (und in Folge der Verdampfung derselben auch Salztheilchen) bis tief ins Binnenland führen. Er stellt die auf diesen Gegenstand sich beziehenden Beobachtungen zusammen, und bei der Discussion der Ursache der durch Verstäubung von Wasser bewirkten Ozonbildung, eliminirt er zuvörderst den etwaigen Einfluss der blossen Aenderung der Aggregatform und kommt zu dem Schluss, jede Ozonbildung sei eine Folge der Reibung zwischen den Wassertheilchen und sie lasse sich wahrscheinlich auf durch diese Reibung erzeugte Elektricität zurückführen. Beimengung von Salztheilchen erhöhe die Reibung und bewirke daher eine vermehrte Ozonbildung.

A. Mercadante (Gazz. chim.) beobachtet, dass Gummi an den Wänden der Pflanzenzelle und Stärkemehl im Innern derselben, sich fast gleichzeitig bilden. Wenn nun auch später das Gummi an Masse zunehme, während die Menge des Stärkemehls sich vermindere, so verwandele sich letzteres doch nicht in ersteres. Es entstehe vielmehr lösliches Stärkemehl, welches dann zu Zwecken der Pflanzenernährung verbraucht werde. — Derselbe hat in *Graminaceen* während des Keimprocesses, und in verschiedenen Phasen desselben, kein Leucin auffinden können. Er glaubt daraus schliessen zu dürfen, dass die Eiweisssubstanz von Leguminosensamen, welche beim Keimen Leucin entstehen lassen, von derjenigen der *Graminaceen* chemisch verschieden sei.

Im Anschluss an frühere Versuche von Lippmann und Longuinine über Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorobenzol haben Paternò und Spica Zinkäthyl auf Cumylchlorür wirken lassen, welches letztere tropfenweise in das stark abgekühlte Zinkäthyl eingeführt wurde. Das Produkt enthält einen Kohlenwasserstoff

$$C^3H^4 \left\{ \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH^2 . C^2H^5, \end{matrix} \right.$$

welcher als Propylisopropylbenzol zu betrachten ist. Dieser Körper ist leichter als Wasser und siedet bei 205—208°. Zugleich entstehen höher siedende Condensationsprodukte.

F. Sestini (Gazz. chim.) erhält Santonsäureäther
$$C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^4,$$
indem er Silbersantonat am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodäthyl sieden lässt, das Jodäthyl abdestillirt und den Rückstand mit Aether auszieht. Der Aether bildet sich auch bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte alkoholische Lösung von Santonsäure; in letzterem Falle ist aber die Aetherification weniger vollständig und die Reinigung schwieriger. Die Verbindung krystallisirt aus Aether in Prismen, welche bei 88—89⁰ schmelzen und sich beim Kochen mit nur 4procentiger Natronlauge unter Rückbildung der Säure zersetzen. Der Aether löst sich in kalter, fast concentrirter Salpetersäure langsam auf und Zusatz von Wasser scheidet nach 1 bis 2 Stunden den Aether fast unverändert ab; nach 20 bis 30 Stunden findet sich ein beträchtlicher Theil des Aethers, unter Abscheidung von Santonsäure, zersetzt.

W. Koerner (Gazz. chim.) hat Veratrinsäure mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen und dabei Protocatechusäure erhalten. Beim Erhitzen von Veratrinsäure mit Jodwasserstoff auf 150—160⁰ erhielt er ausserdem noch eine geringe Menge von Methylprotocatechusäure und reichliche Mengen von Jodmethyl. Veratrinsäure ist hiernach Dimethylprotocatechusäure
$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} O.CH^3 \\ O.CH^3 \\ CO.OH \end{array} \right.$$
und das daraus bei der trockenen Destillation, unter Abgabe von CO^2, entstehende Veratrol ist Dimethylpyrocatechin
$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH^3 \\ O.CH^3. \end{array} \right.$$
Koerner hat aufs Neue die Dimethylcatechusäure aus Catechusäure dargestellt und das gereinigte, bei 179⁰.5 schmelzende Produkt in der That mit Varatrinsäure identisch befunden. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf eine Lösung von Protocatechusäure in Methylalkohol wurde zunächst Methylveratrat erhalten, welches bei 58⁰ schmilzt und durch verdünnte Kalilauge leicht verseift wird. Weder Veratrinsäure noch Veratrol gaben Färbung mit Eisenchlorid. Wenn Koelle bei der Destillation seiner Dimethylprotocatechusäure ein eisenfärbendes Produkt erhalten habe, so könne dies davon herrühren, dass seine Säure ein Monomethylderivat enthalten habe, oder auch wohl davon, dass unter gewissen Verhältnissen, das Veratrol
$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{array} \right.$$
etwa in die isomere Verbindung
$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \\ O.CH^3 \end{array} \right.$$

überzugehen vermöge. Untersuchungen bezüglich einer solchen Umwandlung sind im Gange, ebenso Untersuchnngen über die Isomerien der Veratrinsäure, namentlich über die entsprechenden Derivate der Oxysalicylsäuren.

Einzelne bei den bisherigen Arbeiten über Benzoldisulfosäure sich ergebende Widersprüche finden, nach Koerner und Monselise (Gazz. chim.), ihre Erklärung darin, dass die untersnchte Verbindung zwei isomere enthält, deren Trennung ihnen jetzt gelungen ist. Das Rohprodukt wurde aus Benzol und überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei 200 — 245° erhalten; aus diesem wurden zunächst die Kalksalze und dann die Kaliumsalze dargestellt. Das Hauptprodukt ist die α-Benzoldisulfosäure $C^6 (SO^3 H) H (SO^3 H) H^3$, entsprechend der Isophtalsäure nnd dem Resorcin [1]). Die β-Säure

$$C^6 (SO^3 H) H^2 (SO^3 H) H^2,$$

entsprechend der Terephtalsänre und dem Hydrochinon, bildet nur einen relativ geringen Antheil der Rohmasse und ihre Menge nimmt etwas zu, wenn man die Schwefelsäure auf das Benzol länger und bei höherer Temperatur einwirken lässt. Die beiden Kaliumsalze müssen mechanisch getrennt werden. Das α-Salz bildet grosse wohlausgebildete Prismen, das β-Salz dagegen dünne, etwas gefärbte Blättchen von nnregelmässiger Form. Beide Salze haben indessen die gleiche Znsammensetzung $C^6 H^4 S^2 O^6 K^2 + H^2 O$. Die aus den Kaliumsalzen durch überschüssige Schwefelsäure abgeschiedenen und durch Alkohol ansgezogenen freien Säuren sind sehr zerfliessliche, krystallinische Massen.

Durch Sättignng wurde bereitet:

Aus der α-Säure:

Das Barytsalz $C^6 H^4 S^2 O^6 Ba + 2 H^2 O$. Grosse Prismen, wovon 100 Th. Wasser bei 100° 44.24 Th. lösen.

Das Bleisalz $C^6 H^4 S^2 O^6 Pb + 2 H^2 O$, dem vorigen sehr ähnähnlich; 100 Th. Wasser lösen bei 26° 86.2 Th. entwässerten Salzes.

Das Natronsalz $C^6 H^4 S^2 O^6 Na^2 + 4 H^2 O$; farblose Nadeln.

Das Knpfersalz $C^6 H^4 S^2 O^6 Cu + 6 H^2 O$; blaue Nadeln. Beide, sowie auch das Cadmiumsalz, in kaltem Wasser sehr löslich nnd schwierig wohl krystallisirt zu erhalten.

Aus der β-Sänre:

Das Barytsalz $C^6 H^4 S^2 O^6 Ba + H^2 O$. Krystallkrusten, viel weniger löslich als das α-Salz. 100 Th. Wasser lösen bei 100° nur 7.19 entwässerten Salzes.

Das Bleisalz $C^6 H^4 S^2 O^6 Pb + H^2 O$. Warzenförmig vereinigte Körner, von welchen 100 Th. Wasser bei 26° 24.9 Th. lösen.

[1]) Die üblichen Bezeichnungen Meta und Para für die α- nnd β-Reihe sind in der ganzen Abhandlung mit einer gewissen Absichtlichkeit vermieden.

100 Th. Wasser lösen ferner bei 100° 105.7 Th. des entwässerten α-Kaliumsalzes, dagegen nur 66.6 Th. des β-Salzes.

Die entsprechenden Dicyanbenzole $C^6 H^4 (CN)^2$ wurden durch Destillation der Kaliumsalze mit Ferrocyankalium oder mit Cyankalium erhalten. Das bei 156° schmelzende α-Dicyanür lieferte mit Kalihydrat Isophtalsäure, das bei 222° schmelzende β-Dicyanür dagegen Terephtalsäure.

Die Kaliumsalze mit PCl^5 behandelt, liefern die entsprechenden Dichlorüre $C^6 H^4 (SO^2 Cl)^2$, welche letzteren durch concentrirtes Ammoniak in die beiden Diamide $C^6 H^4 (SO^2 . NH^2)^2$ umgewandelt werden.

α-Dichlorür, grosse farblose, bei 63° schmelzende Prismen.

β-Dichlorür, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 131°.

α-Diamid, der Benzoësäure ähnliche, bei 229° schmelzende Nadeln.

Die Reduction der Dichlorüre mittelst Zinn- und Salzsäure führte zu den zwei isomeren Thiophenolen $C^6 H^4 (SH)^2$.

α-Dithiophenol (Thioresorcin), nadelige Krystallmasse, bei 27°.1 schmelzend und bei 245° destillirend.

β-Dithiophenol (Thiohydrochinon). Sechsseitige Täfelchen, welche bei 98° schmelzen.

Das α-Dithiophenol, sowie das entsprechende Dichlorür, sind mit den von Pazschke (1870) beschriebenen Verbindungen identisch.

Beide Kaliumsalze, oberhalb 230° mit Kali geschmolzen, liefern das Resorcin, so dass man annehmen muss, das der β-Säure entsprechende Hydrochinon verwandle sich bei der hohen Temperatur in das isomere Resorcin.

Um Jodkalium von kleinen Mengen von Kaliumjodat zu befreien, genügt es, nach einer Angabe von D. Vitali, die Jodkaliumlösung unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure zur Krystallisation abzudampfen. Das abgeschiedene Jod verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Kaliumjodat sei es geeignet, das abgeschiedene Jod mittelst Schwefelkohlenstoff auszuschütteln.

Zur Darstellung von Phenylsulfoharnstoff ist es durchaus nicht nöthig, wie Ph. de Clermont verfährt (vgl. diese Berichte IX, 446), Ammoniumsulfocyanat mit Anilinchlorhydrat umzusetzen. Ihr Correspondent hat bereits vor längerer Zeit gezeigt (Annalen 148, S. 338), dass Phenylsulfoharnstoff bequemer und directer durch Auflösen von Ammoniumsulfocyanat in kochendem Anilin erhalten wird.

164. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1876. (No. 9—12.)

Gurlt. Ueber Darlington's Abteufbohrgestell.
Salisbury. Petroleum-Eisenhohofen.
Wilcke. Planrostfeuerung für Dampfkessel.
Müller-Fichet's Gasfeuerung.
Davis' Fangvorrichtung bei der Grubenförderung.
Bowen's Seilverbindung.
Orsat's Apparat zur Untersuchung der Rauchgase.
Sieveking. Beiträge zur Kenntniss der Quecksilberindustrie in Californien.
Sauvage. Anthracitverbrauch beim Eisenhüttenwesen in Pennsylvanien.
Grand. Hüttenprozesse in Freiberg.
Meteorologische und magnetische Beobachtungen in Clausthal.
v. Uslar. Ueber neuere mexikanische Bergbauunternehmungen auf Quecksilbererze, Platin und Silber, Graphit und Steinkohlen.
Günther. Einrichtung zur Entdeckung und Unschädlichmachung schlagender Wetter.
Landerer. Mittheilungen aus Griechenland (Mineralogisches von der Insel Siphnos, Magnesit, Chromerze, Dampfhöhlen, Schwefelgewinnung).
Der Diamantgesteinsbohrer.
Notizen. Tiefbohrungen in Schonen. Druckfestigkeit Oberschlesischer Steinkohlen. Kletzinsky, Zusammensetzung von Schlackenwolle. Mouchot, industrielle Benutzung der Sonnenwärme. Kupferproduction am Obernsee. Salpetergruben Peru's. Haar- und Ledertreibriemen. Huckney's Verfahren beim Stahlguss in Gruppenformen. Lintz, Bestimmung der Heizkraft von Steinkohlen. Bunsen, spectral-analytische Beobachtungen. Turk's Hartwalzenguss. Gruner, Ueber Ausnutzung der Wärme bei Hüttenprocessen. Firth's Kohlenschrämmaschine. Lostal, Holzconservirung. Einfluss der Lufttemperatur auf die Ergiebigkeit der Petroleumquellen. Graupener, Lagermetall.
Besprechungen. Dürre, Eisenhüttenwesen auf der Wiener Ausstellung. Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. Krause, Tabellen zum Gebrauche in chemischen, technischen und pharmaceutischen Laboratorien. Mietsch, Geologie der Kohlenlager. Percy, Metallurgy. The Polytechnical Review. Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens. Tuscany, Studien über die Grundprincipien der neuesten deutschen Berggesetzgebungen.

Berichtigung.

Heft 5, Seite 392, Zeile 14 v. o. lies: „Cl 42.69“ statt „Cl 42.56.

Nächste Sitzung: Montag, 24. April.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. April 1876.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vicepräsident.

Nach Genehmigung des Protokolles der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Alwin Heller, Dr. phil., Schönhauser Allee 8;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Robert Grüner, Apotheker, Hernalskirchgasse, Wien,

Hermann Fritzsche jnn., Fabrikbesitzer (Firma: Schimmel & Co.), Leipzig,

Carl Virchow, Universitätslaboratorium, Wien.

Mittheilungen.

165. Hermann W. Vogel: Ueber die spectralanalytische Reaction auf Blut.

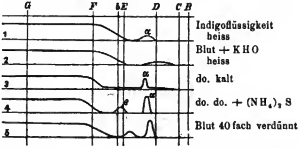
(Eingegangen am 6. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Das Blut zeigt bekanntlicb nach den Untersuchungen von Valentin, Hoppe-Seyler, Stokes u. A. ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum. Die grosse Empfindlichkeit seiner Spectralreaction, die der des übermangansauren Kalis gleichkommt und die merkwürdigen Veränderungen, welche das Blutspectrum bei Oxydations- und Reductionserscheinungen erleidet, machen dasselbe zu einem höchst schätzbaren Erkennungsmittel namentlich für gerichtlich medicinische Fälle. Selbst eingetrocknete Blutflecke verrathen sich leicht als solche nach dem Erwärmen mit Alkali.

Neuerdings wurde jedoch die Zuverlässigkeit dieser Spectralreaction von Reichardt im Archiv f. Pharmacie (3) 7, 537 in Frage gestellt, indem er behauptet, dass Indigo durch Erhitzen mit Alkali unter Umständen eine blutrothe Flüssigkeit liefern könne, die dieselbe spectralanalytische Reaction wie Blut zeige und dass demnach bei mit Indigo gefärbten Stoffen Irrthümer eintreten können.

Die Wichtigkeit der Sache veranlasste mich zu einer Wiederholung dieser Versuche. Ich erhitzte wie Reichardt Indigkarmin mit Kalilauge von 1.4 spec. Gew. bis zum Sieden; dabei erhielt ich in der That eine blutrothe Flüssigkeit, deren Spectralreaction jedoch bei genauerer Beobachtung von der des mit Alkali erhitzten Blutes in sehr bestimmter Weise unterschieden werden konnte.

Die rothe Indigoflüssigkeit (wie ich kurz die ihrer Zusammensetzung nach noch nicht geprüfte Lösung nennen will) gab warm zwar einen Absorptionsstreif, dessen Lage, Charakter und Verhalten jedoch keineswegs mit dem des mit Alkali erhitzten Blutes übereinstimmt. Der Streif der Indigoflüssigkeit trat dicht bei der Linie D auf und reichte bis etwa zur Mitte zwischen D und E, an beiden Rändern zeigt er sich etwas verwaschen. (Siehe Curve 1 [1]). Beim Abkühlen wurde der Streif merklich blasser und verschwand bei völligem Erkalten vollständig, indem zugleich die Farbe der Flüssigkeit, wie auch Reichardt erwähnt, in Grün überging. Schwefelammonium bewirkt keine Veränderung dieser Spectralreaction, falls man lange genug mit conc. Lauge erhitzt hat.



Ganz anders verhält sich Blut. 2 CC. eines auf das 10fache Volumen verdünnten Blutes gaben mit einigen Tropfen Natronlauge (spec. Gew. 1.4) erhitzt keine rothe, sondern eine grüne Färbung, die sich beim Erkalten in rothgelb verwandelte (Indigoflüssigkeit verhält sich gerade umgekehrt).

Heiss zeigte die alkalische Blutlösung nur den mässig starken Absorptionsstreif des Hämatins von C½ D bis D½ E (Curve 2), abweichend von der Reaction der heissen Indigoflüssigkeit (siehe Curve 1). Beim Erkalten aber ändert sich die Reaction auffallend, das breite wenig intensive Band (Curve 2) verschwindet und es stellt sich dafür ein schmaler, intensiver Absorptionsstreif bei E½ D ein (siehe Curve 3), also wiederum eine Reaction, die total von dem Verhalten der Indigflüssigkeit abweicht. Schüttelt man die erkaltete alkalische Blutlösung

[1]) Hinsichtlich der graphischen Darstellung dieser Absorptionsspectren verweise ich auf diese Berichte VIII, S. 1248.

heftig mit Luft, so verschwindet der Streif, kehrt aber beim Zusatz von Schwefelammonium höchst intensiv wieder, zugleich stellt sich ein anderer Streif auf Eb ein (Curve 4 [1]), und es entsteht so das Hämochromogen- oder zweite Hämatinspectrum von Stokes [2]). Dieses letztere Verhalten macht eine Verwechslung mit Indigoflüssigkeit fast unmöglich. Um zu sehen, in wie weit Indigokarmin bei der Blutreaction stören kann, versetzte ich verdünntes Blut mit etwas Indigokarmin und erhitzte mit Natronlauge. Die heisse Flüssigkeit gab deutlich den breiten Streif α (Curve 1), beim Erkalten trat aber der enge Blutstreif α (Curve 3) in sehr bestimmter Weise auf, während der Indigostreif verschwand und bei Zusatz von $(NH_4)_2S$ trat die Reaction (Curve 4) höchst intensiv auf. Mit kohlensaurem Natron erhitzt gab Indigokarmin warm und kalt nichts als den bekannten intensiven Indigostreif von C¼ bis D½ E, der bei Zusatz von $(NH_4)_2S$ unter Entfärbung der Flüssigkeit verschwand und durch diese Reaction bestimmt von dem Streif des Blutes zu unterscheiden war. In conc. Lösungen von Indigotin in Na_2CO_3 entsteht mit $(NH_4)_2S$ ein schwacher Absorptionsstreif zwischen D und E, der aber rasch verschwindet.

Sehr geringe Mengen Blut geben mit Kali oder kohlensaurem Natron erhitzt nur einen sehr schwachen Absorptionsstreif auf D, das Spectrum (Curve 3) bleibt aus. Beim Zusatz von $(NH_4)_2S$ zu der erkalteten Flüssigkeit erscheint aber der Streif α auf D½ E Curve 4 sofort und ist diese Reaction bei Anwendung von kohlensaurer Natronlösung 1 : 10 eine durchaus zuverlässige und empfindliche. Ein paar Tropfen alten, auf Tuch festgetrockneten Bluts gaben mit Na_2CO_3-Lösung erhitzt und mit $(NH_4)_2S$ versetzt diese Reaction in ganz ausgezeichneter Weise.

Zum näheren Verständniss habe ich das Spectrum des unveränderten verdünnten Bluts (d. i. das Oxyhämoglobinspectrum) in Curve 5 angegeben.

Leitet man CO durch Blut, so wird die Absorption intensiver, der Zwischenraum zwischen den beiden Spectralstreifen Curve 5 verwaschener und zugleich rücken die Streifen ein wenig mehr nach E hin, wie man leicht erkennen kann, wenn man das Spectrum des reinen und des CO-haltigen Bluts mittelst Vergleichungsprismas neben einander betrachtet.

Das abnorme Verhalten des CO-haltigen Bluts gegen $(NH_4)_2S$ ist bekannt.

Berlin, im März 1876.

[1]) Der Streif α (Curve 5) steht ein wenig zu weit nach rechts, er stimmt der Lage nach mit dem Streif α (Curve 3) überein.

[2]) Proc. Royal t. XIII, 358.

Nachschrift.

Während des Drucks des vorliegenden Artikels erhielt ich das dritte Heft des Archivs für Pharmacie, woraus ich ersehe, dass Gänge denselben Gegenstand bearbeitet hat. Gänge führt an, dass der beim Erkalten verschwindende Streif α (Curve 1) der Indigoflüssigkeit durch Zusatz von $(NH_4)_2S$ wiederkehre. Solches ist richtig, falls man Indigkarmin nur kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt. Beim Kochen mit conc. Lauge tritt jedoch diese Reaction nicht ein, weil Purpurinschwefelsäure, wie auch Gänge angiebt, dann zerstört wird; Blut hält jedoch das Kochen mit Kalilauge aus, ohne Schaden für die charakteristische Spectralreaction (Curve 4). Da Gänge verschiedene von mir erwähnte Reactionen nicht bespricht, so glaube ich, diese kurze Arbeit nicht von der Veröffentlichung zurückhalten zu dürfen.

D. O.

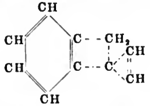
166. F. Wreden: Ueber die Constitution des Naphtalin.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Sitzung der Russischen Chem. Ges. vom 4./16. März 1876 wurde von mir eine Mittheilung verlesen, in welcher ich die gegenwärtig angenommene, symmetrische Structurformel des Naphtalin für unhaltbar erkläre[1]).

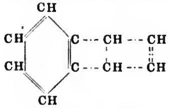
Ich schlage für das Naphtalin folgende Structurformel vor:

Formel I.



Dabei halte ich die Existenz eines isomeren Naphtalin für möglich, dessen Structur in folgender Formel einen Ausdruck finden dürfte:

Formel II.



[1]) Die ausführliche Abhandlung in russischer Sprache ist den 3./15. April 1876 an die Reaction des Jour. d. russ. Ch. Ges. abgesandt worden und wird ohne Aufenthalt in deutscher Sprache veröffentlicht werden.

Letztere Formel unterscheidet sich von der symmetrischen, wie leicht zu ersehen ist, nur in den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome.

Zu den angeführten Schlüssen halte ich mich durch folgende Facta berechtigt:

1. Die wichtigen von Berthelot (Jahresb. f. Ch. 1866, 516, 539) beobachteten Fälle von Pyrogenesis des Naphtalin, welche stets bei Gegenwart von Aethylen stattfindet, führen zu den unsymmetrischen Formeln I u. II. Die Bildung von Naphtalin aus Styrol und Aethylen muss analog der Bildung von Anthracen aus Styrol und Benzol verlaufen.

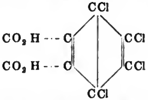
2. Der Zerfall des Naphtalinmoleküls bei der Oxydation und Reduction führt nach bekannten Analogien zu Formel I.

3. Die gleichzeitige Bildung von Decahydronaphtalin und Hexahydrocymol (Wreden und Znatowitcz — diese Ber. IX, 278) bei der Reduction des Naphtalin führt desgleichen zu Formel I.

4. Nach Formel I und II sind vier Monosubstitutionsderivate des Naphtalin möglich, was in Einklang mit der Existenz dreier isomeren Monochlornaphtaline steht (Carius-Wurtz, Dictionnaire; Hausamann, diese Ber. VIII, 1505; Palm, Lagermark und Ramarenko, ibid. IX, 506; Atterberg, ibid. IX, 316).

5. Die Bildung von unsubstituirter Phtalsäure aus Dichlornaphtochinon (Graebe-Liebermann, Ann. 149, 1) und von Tetrachlorphtalsäure aus Pentachlornaphtalin ist in Anbetracht der exclusiven, nicht genügend untersuchten Reactionsbedingungen bei der Oxydation des Pentachlornaphtalin[1]) und der mangelhaften Kenntniss der Tetrachlorphtalsäure kein Beweis zu Gunsten der symmetrischen Formel.

Formel II führt zu einer Säure (nach Graebe),



welche von der normalen Tetrachlorphtalsäure sich nur wenig unterscheiden dürfte.

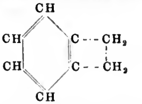
Doch nehme ich an, im Sinne von Formel I, dass unter Druck sich die Gruppe $C_4\,Cl_4$ oxydirt und zugleich in der Gruppe $C_4\,H_3\,Cl$ Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet.

---

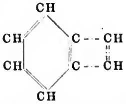
[1]) Wie bekannt, liefert Hexachlornaphtalin Trichlorphtalsäure bei der Oxydation, statt Tetrachlorphtalsäure.

6. Die wahrscheinliche Existenz zweier Perchlornaphtaline findet in den Formeln I und II ihren Ausdruck. Der Körper von Laurent (Gerhardt-Traité, III, 445), welcher von Aetzkali nicht angegriffen wird, könnte nach Formel II constituirt sein, während dem gegen Aetzkali nicht beständigen Körper von Berthelot und Jungfleisch (Bull. de la Soc. ch. de Paris, 1868, IX, 446) die Formel I zukommen dürfte.

7. Es lässt sich die Existenz zweier mit Styrol und Acetenylbenzol isomeren Kohlenwasserstoffe voraussehen, welchen folgende Formeln zukommen werden:



und



Ersterer könnte Acebenzen, letztere Acebenzylen benannt werden. Pyrogenetisch werden dieselben aus Aethylbenzol, oder Benzol und Aethylen, oder Anthracen und Wasserstoff zu erhalten sein.

Warschau, 5./17. April 1876.

---

167. R. Ebert und V. Merz: Ueber zwei Disulfosäuren des Naphtalins und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 22. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine Disulfosäure des Naphtalins ist zuerst von Berzelius[1]) untersucht worden. Er erhielt sie neben Naphtalinmonosulfosäure beim Erhitzen von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade. Um die beiden Säuren zu trennen, verfuhr Berzelius gewöhnlich so, dass er zur wässerigen Lösung ihrer Bariumsalze überschüssigen Weingeist setzte, dadurch wurde das meiste Bariumdisulfonaphtalat als Pulver abgeschieden, während das Monosulfonaphtalat gelöst blieb und später nach genügender Concentration der Lösung auskrystallisirte. Durch Vermischen der Mutterlauge von diesen Krystallen mit Weingeist erhielt Berzelius eine weitere Menge des schwer löslichen Disulfonaphtalats.

Auch Dusart[2]) hat eine Naphtalindisulfosäure dargestellt. Er erhitzte Naphtalin mit so vieler concentrirter Schwefelsäure, dass schliesslich nur noch Disulfosäure vorlag; die in Wasser aufge-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 28, 9.
[2]) Compt. rend. 64, 859. Zeitschr. f. Chem. 1867, 301.

nommene Reactionsmasse wurde mit Alkalimetallcarbonat abgestumpft, worauf Dusart die Lösung, um das entstandene Metallsulfat (von der unveränderten Schwefelsäure her) zu beseitigen, eindampfte, auskrystallisiren liess und schliesslich mit Weingeist fällte; aus der weingeistigen Mutterlauge krystallisirte das von ihm benutzte Disulfonaphtalat.

Berücksichtigt man, dass beim Berzelius'schen Verfahren gerade solche Lösungsfractionen wegfallen, welche Dusart benutzt und umgekehrt, so ist ersichtlich, dass die beiden Forscher recht wohl isomere Disulfonaphtalate in den Händen haben konnten. Dies war nun, wie unsere Versuche zeigen, in der That der Fall.

Eine Disulfosäure des Naphtalins ist ferner von Armstrong[1]) durch die Einwirkung des Sulfurylhydratchlorürs auf den obigen Kohlenwasserstoff erhalten, indessen nicht weiter beschrieben worden.

Dass die Wechselwirkung von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Disulfosäuren mit sich bringt, ist zuerst durch eine Beobachtung von Baltzer und Merz[2]) in hohem Grade wahrscheinlich geworden; sie erhielten nämlich durch Destillation von rohem Dikaliumdisulfonaphtalat mit Cyankalium statt des erwarteten einen, zwei isomere Dicyanüre.

Wir haben die Arbeit von Baltzer und Merz wieder aufgenommen. Zunächst handelte es sich um ein passendes Verfahren der Darstellung, dann insbesondere der Scheidung der vermutheten zwei Disulfosäuren.

Wiederholte Versuche zeigten, dass man zur vollständigen Ueberführung des Naphtalins in Disulfosäure sein mehrfaches Gewicht an concentrirter Schwefelsäure anwenden und zudem stark erhitzen muss, dass ferner wirklich isomere Disulfosäuren entstehen und unter Anderem in Form ihrer Sulfochloride getrennt werden können.

Erhitzt man Naphtalin und concentrirte Schwefelsäure im Verhältniss wie 1 : 5 auf 160—180°, so löst sich das Naphtalin, zumal beim Umschwenken, leicht und vollständig auf, die Flüssigkeit wird immer dunkler und schliesslich ganz schwarz, zugleich entweicht sehr merklich Schwefeldioxyd. Vermischt man die erkaltete Reactionsmasse mit Wasser, so löst sie sich so zu sagen ohne irgend welchen Rückstand auf.

Wir hofften die isomeren Disulfosäuren in Form eines Metallsalzes, etwa der Calciumverbindungen, auseinander bringen zu können. Dem bezüglich wurde die heisse wässerige Lösung einer Reactionsmasse, welche 14 Stunden lang bei 170° gestanden war, mit Kalkmilch und zuletzt mit Kreide abgesättigt, worauf man vom gebildeten

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 321.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 614.

Gyps (von der überschüssigen Schwefelsäure her) abfiltrirte, diesen auswusch und abpresste und dann die vereinigten Lösungen fractionirt krystallisiren liess. Obschon die isomeren Calciumdisulfonaphtalate, wie sich später ergeben wird, leicht zu trennen sind, so zeigen sie doch namentlich im nicht ganz reinen Zustande ein sehr ähnliches Verhalten und krystallisiren beide in körnigen bis warzigen Bildungen. Gleich wenig schienen auch andere Metallsalze, welche aus den Calciumverbindungen erhalten worden waren, zur Trennung der isomeren Säuren geeignet zu sein.

Wir versuchten nunmehr die Trennung der Disulfosäuren in Form ihrer Chloride. Zu diesem Behufe wurde zuerst aus rohem, d. i. nicht fractionirt krystallisirtem Calciumdisulfonaphtalat durch Pottaschelösung das Kaliumsalz erzeugt, welches man, um eventuell eine vorläufige Trennung erzielt zu haben, in vier Portionen anschiessen liess. Die einzelnen Portionen wurden scharf getrocknet, hierauf mit der theoretischen Menge von Phosphorpentachlorid zerrieben und dann, da keine Reaction eintrat, im Oelbad erhitzt, bis auf circa 140^0 (Oelbadtemperatur). Bei dieser Temperatur entstehen die gewünschten Chloride sehr leicht neben Phosphoroxychlorid und Chlorkalium. (Reactionsgleichung siehe später.) Sie wurden vom grössten Theil des erstern durch Abdestilliren, vom letztern durch Eintragen in Wasser und gutes Auswaschen befreit.

Die Sulfochloride aus den verschiedenen Fractionen des Kaliumsalzes zeigten eine verschiedene Löslichkeit; sie krystallisirten insgesammt leicht aus siedendem Benzol und wurden durch Umkrystalliren, am besten mit Thierkohle, ganz farblos erhalten. Es waren übrigens nur zwei Arten von Krystallen zu erkennen. Die erste Fraction gab ausschliesslich schwer lösliche, zu Büscheln gestellte und mitunter verbreiterte, jedoch stets kleine Nadeln; aus den mittlern und namentlich aus der letzten Fraction wurden durchsichtige, farblose und um vieles leichter lösliche Platten erhalten. Beide Krystallarten hatten die Zusammensetzung des Chlorids einer Disulfosäure: $C_{10}H_6(SO_2ClC_2)_2$, doch soll dessen wie ihrer Eigenschaften a. a. O. mehr gedacht werden.

Wir werden übrigens künftighin, um der Kürze willen, die leichter lösliche von den zwei isomeren Chlorverbindungen α-, die andere β-Naphtalindisulfochlorid heissen; dieselbe Unterscheidungsweise ist selbstverständlich auch für alle strukturanalogen Naphtalinbiderivate festzuhalten. Die Epitheta α und β besagen allerdings nichts von der Constitution, involviren jedoch eine gewisse Beziehung zu den gleichnamigen zwei Reihen der monosubstituirten Naphtalinderivate, indem die α-Verbindungen für gewöhnlich beiderorts leichter, die β-Verbindungen schwerer wie schmelzen so auch sich lösen.

Wir haben nun untersucht, ob nicht Bedingungen zu treffen sind,

wo nur eine einzige Disulfosäure entsteht. Dem ist wenigstens für die β-Säure so. Wird die bekannte Mischung von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure (1 : 5) sehr lange und hoch erhitzt, etwa während 24 Stunden auf 180°, so verschwindet fast alle α-Disulfosäure und war auf sehr viel β-Sulfochlorid kaum noch eine Spur der α-Verbindung zu erhalten. Der Uebergang der α-Säure in β-Säure ist zudem an reinem Barium-α-Disulfonaphtalat dargethan worden. Dieses lieferte, beim anhaltenden Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 180° und der weitern üblichen Verarbeitung, massenhaft β-Sulfochlorid; α-Chlorid konnte nur aus den letzten Mutterlaugen und in ganz wenigen Krystallen erhalten werden. Die α-Disulfosäure des Naphtalins geht ganz nach Art der α-Monosulfosäure in β-Säure über.

Es war nunmehr ersichtlich, dass die α-Disulfosäure am reichlichsten entstehen dürfte, wenn die Mischung von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure möglichst kurze Zeit und nicht zu hoch erhitzt würde. Dabei kam zunächst in Betracht, unter welchen Umständen alles Naphtalin gerade in Disulfosäure übergegangen ist. So war natürlich am meisten α-Disulfosäure zu erwarten, ohne dass ihre Isolirung schwieriger wurde.

Versuche mit der Naphtalin-Schwefelsäuremischung 1 : 5 bei 100° ergaben, dass auch bei sehr langem Erhitzen nur Mischungen der isomeren Monosulfosäuren mit den beiden Disulfosäuren entstehen. Ueberhaupt scheint sich die α-Disulfosäure (wie wahrscheinlich auch die α-Monosulfosäure) nicht ohne die isomere β-Säure bilden zu können. Erhitzt man eine Mischung, welche dreimal soviel Schwefelsäure wie Naphtalin enthält, circa achtstündig auf 140—160°, so ist noch ziemlich viel β-Monosulfosäure vorhanden, nicht aber nach 14 Stunden, dagegen war jetzt sehr viele β-Disulfosäure entstanden. (Die β-Monosulfosäure wurde als Calciumsalz isolirt und zunächst in harten Körnern, durch Umkrystallisiren in den charakteristischen, blendend weissen Blättern erhalten. (Gef. 8.70 pCt. Calcium, ber. 8.81 pCt.) Weitere Versuche zeigten, dass ein Ueberschuss an concentrirter Schwefelsäure vortheilhaft ist; so geht die Umwandlung des Naphtalins in Disulfosäure rascher vor sich und ist die Ausbeute an der gewünschten α-Disulfosäure eine relativ gute. Wir empfehlen als beste Vorschrift: 1 Theil Naphtalin und 5 Theile concentrirte Schwefelsäure vier Stunden lang auf 160° zu erhitzen. Man erhält hierbei ungefähr gleiche Mengen von α- und β-Disulfosäure; Monosulfosäure war nicht zu entdecken.

Um die unter zuvoriger Darstellung der Disulfochloride getrennten Säuren directer trennen zu können, haben wir ihre Salze näher untersucht und die gewünschte Methode ohne Mühe gefunden.

Das β-Calciumsalz ist nämlich schon an und für sich weniger

löslich wie die α-Verbindung, zudem wird es von siedendem Wasser nicht mehr gelöst wie von kaltem, und ferner ist es abweichend von α-Salz sehr zähe, d. h. sehr langsam löslich.

Unter solchen Umständen kann die Trennnng keine Schwierigkeiten machen.

Man bereitet, wie vordem beschrieben wurde, die Disulfosäuren nnd darans die rohen Calciumsalze. Ein Theil des β-Calciumsalzes bleibt, wenn nicht sehr viel Wasser gewonnen wurde, beim Gyps zurück; der heisse wässerige Auszug wird eingedampft, hierbei entstehen aufschwimmende Krusten der β-Verbindung, welche das Verdampfen hindern und zeitweise abgekrückt werden; zuletzt filtrirt oder colirt man die concentrirte Lösung siedend heiss ab und verdampft zur völligen Trockne. Wird der so erhaltene Rückstand in siedendes Wasser eingetragen, so löst sich das gesammte α-Calcinmsalz sofort auf, vom zählöslichen β-Salz ein nur sehr kleiner Theil, die Hauptmenge hinterbleibt als ein weisses Pulver; man filtrirt rasch davon ab und lässt das Filtrat im bedeckten Gefässe erkalten, nm nämlich das Verdampfen von Wasser, bez. eine mögliche Abscheidung von Krusten der β-Verbiudung zu verhindern. Das Filtrat secernirt beim Erkalten reichliche Mengen von nahezu reinem α-Salz, welches durch Absaugen, scharfes Abpressen der Mutterlauge und Umkrystallisiren ohne Mühe ganz rein und schneeweiss erhalten wird. Aus der Mutterlauge erhält man neue Mengen von gewöhnlich etwas gefärbtem α-Salz, dessen weitere völlige Reinigung sich nach dem vorhin Gesagten von selbst versteht.

Um das β-Calcinmsalz rein zn erhalten, wird zunächst der daran noch reiche Gypsbrei mit vielem Wasser und sebr anhaltend ausgekocht, worauf man die Lösung zur Trockne verdampft und das rückständige β-Salz mit den anderweitigen Rückständen mit dieser Verbindung vereiuigt. Das Ganze wird nun mit Wasser zerrieben, dann sorgfältig abgewaschen, wobei alles noch anhängende α-Salz weggeht nnd bis auf etwas Gyps ganz reine β-Verbindung zurückbleibt. Der Gyps ist für die meisten Verwendungen ohne Belang. Durch Pottasche- oder Sodalösung gehen die Calciumsalze in die Alkalimetallverbindnngen über[1]), welche zur Darstellung der meisten Derivate, z. B. der Disulfochloride, Dicyanüre u. s. w. am besten geeignet sind.

Wurde mit einiger Sorgfalt gearbeitet, so sind die Alkalimetallsalze so rein, dass die daraus gewonnenen Sulfochloride bis zum letzten Tropfen der Mutterlaugen nur einheitliche Substanzen liefern.

[1]) Die Umsetzung ist bemerkenswerther Weise auch in der Hitze nicht vollständig, denn wird das klare Filtrat vom Calciumcarbonat eingedampft, so scheidet sich wiederum Calciumcarbonat aus und zwar in nicht gerade unbedeutender Menge.

Naphtalindisulfochloride:

$$\alpha \text{ und } \beta\ C_{10}H_8\langle\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl.\end{matrix}$$

Wie schon erwähnt wurde, entstehen diese Chloride, wenn man die Calciumsalze der Naphtalindisulfosäuren mit fünffachem Chlorphosphor vermischt und im Oelbad bis auf 140° (Oelbadtemperatur) erhitzt. Am besten werden schon nahezu reine und scharf getrocknete Kaliumsalze genommen; die Reaction verläuft in diesem Falle fast theoretisch genau nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8\langle\begin{matrix}SO_2OK\\SO_2OK\end{matrix} + 2PCl_5 = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + 2KCl + 2POCl_3.$$

Destillirt man das entstandene Phosphoroxychlorid ab und erschöpft den Rückstand mit Wasser, so hinterbleibt das α- resp. das β-Chlorid als eine feste, krümlige und schön weisse Masse. Man erhält daraus durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren am besten aus siedendem Benzol die farblosen und ganz reinen Chloride.

Die Analyse a) des α-, b) des β-Chlorids ergab:

	Gefunden. a.	b.	Berechnet.
Chlor	21.76	21.87	21.85
Schwefel	19.36	19.84	19.84

Die α-Verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in prachtvollen, durchsichtigen, farblosen, vier- oder sechsseitigen Platten, welche durch langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels sehr anwachsen können und dann an Krystalle des Epidots erinnern. Aus Aether erhält man nicht selten scharfe Nadeln oder auch linealartige Blättchen; die Krystallisationen aus Eisessig sind in der Regel nur wenig deutlich ausgebildet.

Die aus Aether oder Eisessig erhaltenen Krystalle bleiben an der Luft vollkommen farblos und hell, wogegen die Krystalle aus Benzollösungen sich trüben, undurchsichtig und porzellanartig werden. Die Trübung tritt gewöhnlich sofort, mitunter erst nach längerer Zeit ein, in zwei oder drei Fällen blieb sie ganz aus, erschien aber an den umkrystallisirten Krystallen. Sie ist keine Verwitterungserscheinung und also nicht auf den Verlust von allfälligem Krystallisationsbenzol zurückzuführen, da zunächst blanke, dann trüb gewordene und schliesslich noch erhitzte Krystalle so zu sagen unverändert dasselbe Gewicht hatten. Möglicher Weise ist Dimorphismus im Spiel.

Das Chlorid der β-Disulfosäure krystallisirt aus den heiss gesättigten Lösungen in kleinen, höchstens 3—5^{mm} langen Büscheln bis strauchförmig gruppirten, weissen Nadeln. Aus langsam abdunsten-

dem Toluol hinterbleibt das Chlorid gewöhnlich in grossen aber ganz dünnen Platten von oft grotesker, z. B. fischschwanzartiger Umrandung. Die Krystalle bleiben an der Luft blank und glänzend.

Mit Bezug auf den Grad der Löslichkeit stehen die isomeren Chloride weit auseinander. Das α-Chlorid löst sich bei 14° in 7.5, das β-Chlorid dagegen in 220.7 Thln. Benzol; ersteres wird von Eisessig sehr leicht, von Aether mässig leicht gelöst, während das letztere in diesen Flüssigkeiten nur wenig resp. fast gar nicht löslich ist. Noch am meisten löst sich das β-Chlorid in siedendem Eisessig.

Vergleicht man die so ganz verschiedene Löslichkeit der isomeren Chloride zumal in Benzol, so sollte man meinen, eine Mischung wäre mit leichter Mühe fast quantitativ zu trennen, dies ist indessen keineswegs der Fall und daher muss das β-Chlorid, was auch der Augenschein lehrt, in einer benzolischen Lösung von α-Chlorid weit löslicher sein, wie in reinem Benzol.

Das α-Chlorid schmilzt bei 157—158°, das β-Chlorid um circa 60° höher, nämlich bei 226°. Erhitzt man die Chloride, so verkohlen beide und entwickeln Ströme von Schwefeldioxyd.

Gegen Wasser sind das α- und β-Chlorid sehr beständig. Auch kochendes Wasser wirkt nur sehr langsam zersetzend ein, rascher Wasser von 150° (im zugeschmolznen Glasrohr), wobei ungemein glatt Salzsäure und die jeweilige Disulfosäure entsteht. Die Umsetzung war nach 3—4 Stunden vollständig.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}SO_2\,Cl\\SO_2\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}SO_2\,OH\\SO_2\,OH\end{matrix}\right. + 2\,HCl$$

Wird die Temperatur auf 200° erhöht, so zerfallen die isomeren Disulfosäuren glatt auf in Schwefelsäure und Naphtalin.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}SO_3\,H\\SO_3\,H\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = C_{10}H_8 + 2\,H_2SO_4$$

Das Naphtalin wurde in beiden Fällen mit Wasserdämpfen überdestillirt, und konnte an den charakteristischen Eigenschaften, Schmelzpunkt 79°, leicht als solches erkannt werden. — Naphtalinmonosulfosäuren als intermediäre Zersetzungsprodukte waren nicht zu constatiren, was übrigens nicht auffallen kann, da die α-Monosulfosäure relativ wenig beständig ist und die Zersetzungstemperatur auch der isomeren β-Säure zu nahe an derjenigen der Disulfosäuren liegt.

Werden die Sulfochloride mit Ammoniumcarbonat zerrieben und schliesslich oder auch von vorneherein mit concentrirtem Salmiakgeist erwärmt, so gehen sie vollständig in die entsprechenden:

Naphtalindisulfamide $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}SO_2\,NH_2\\SO_2\,NH_2\end{matrix}\right.$ über. Diese sind

fast ohne weiteres rein; auch kann das α-Amid leicht umkrystallisirt werden.

Die Analyse: a) das α-, b) das β-Disulfamid ergab:

	Gefunden. a.	Gefunden. b.	Berechnet.
Schwefel	22.50	22.03	22.38
Stickstoff	9.79	9.62	9.79

Das α-Amid löst sich ziemlich leicht in heissem, namentlich ammoniakalischem Wasser oder in Weingeist, während das β-Amid in der ersten Flüssigkeit sehr wenig, in der zweiten und ebenso in Aether, Benzol und Toluol fast unlöslich ist. Aus ihrer heiss gesättigten Lösung krystallisirt die α-Verbindung in zierlichen, wenn trocken, silberglänzenden Nadeln, die β-Verbindung wird noch am besten aus siedendem Amylalkohol in hübschen Nädelchen erhalten. Das α-Diamid schmilzt bei 242—243°, das β-Diamid war bei 305° noch ungeschmolzen.

Naphtalindisulfosäuren.

Die reinen Säuren werden am besten durch Zersetzung der Sulfochloride mit Wasser bei 150° dargestellt, lassen sich übrigens auch aus ihren Bleisalzen durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Dunsten die wässerigen Lösungen der Säuren im Vacuum oder über Schwefelsäure ab, so erhält man die α-Säure in atlasglänzenden, ziemlich zugespitzten Nadeln, die β-Säure bildet kleine, glänzende, weisse Blättchen, welche oft nadelartig verschmälert und kreuzweise gruppirt sind. Wird zur Zersetzung des α-Sulfochlorides nur sein gleiches Gewicht Wasser genommen, so krystallisirt die α-Säure schon in der Versuchsröhre aus und zwar in zolllangen, blendend weissen Nadeln. β-Sulfochlorid giebt unter diesen Umständen keine Krystalle, denn es bleibt auch bei vielstündigem Erhitzen mit seinem gleichen Gewicht Wasser auf 150—160° zum Theil unverändert; nimmt man mehr Wasser, so ist die Zersetzung in 3—4 Stunden vollständig, aber alle Säure bleibt gelöst. Die beiden isomeren Säuren sind in reinem Wasser ungemein leicht löslich und zerfliessen sogar an gewöhnlicher Luft, die β-Säure nur sehr langsam, die α-Säure dagegen rasch. Von concentrirter Salzsäure werden die isomeren Säuren in der Kälte nur wenig gelöst, heiss gesättigte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem Brei, von namentlich bei der α-Säure sehr schönen und langen Nadeln.

Die Disulfosäuren des Naphtalins sollten als zweibasische Säuren auch 2 Reihen von Salzen liefern, indessen waren nur die neutralen Salze zu erhalten. Wird nämlich von zwei gleichen Säurehälften die eine abgestumpft und dann mit der andern vereinigt und abgedampft, so krystallisirt ausschliesslich neutrales Salz heraus, während freie Säure in Lösung bleibt. Derart erhielten wir an Stelle des theoretisch

zu gewärtigenden sauren α- und β-Natriumsalzes, sowie des α-Calciumsalzes nur neutrale Salze, wie die bei folgenden Metallbestimmungen zeigen:

	Gefunden.	Berechnet. Neutrales	Saures Salz.
α-Natrinmsalz	13.66	13.85	7.42
β-Natriumsalz	13.74		
α-Calciumsalz	11.80	12.27	6.51

Die Salze der isomeren Disnlfosäuren sind ausnehmend beständig; sie bleiben, anch wenn mau sie Stnnden lang auf 300° und darüber erhitzt, durchaus nnverändert, nnd werdeu erst in der Glühhitze zerstört, wobei reichlich Naphtaliu nnd Schwefeldioxyd entstehen, manche vou ihnen verglimmen wie Zunder. Die α-Salze euthalten durchweg mehr Krystallwasser wie die β-Salze, welche znm Theil auch anhydrisch vorkommeu, das letzte Krystallwasser ist fest gebnnden und wird zumeist erst oberhalb 200° ausgetrieben.

Wie die α-Mouosulfonaphtalate, so unterscheiden sich auch die α-Disulfonaphtalate von deu jeweiligen correspondirendeu β-Salzen durch eiue weit grössere Löslichkeit, sowie durch ihre beträchtliche Neiguug übersättigte Lösungen zu bildeu; dergleicheu wnrdeu iu der β-Reihe uur für die Alkalimetallsalze uud das Ziuksalz beobachtet. Wässerige Lösnngen der α-Salze werdeu nur bei starker Concentratiou nnd durch sehr vielen absoluten Alkohol gefällt, während die Fällung der β-Verbiudungen leicht erfolgt; Aether vervollständigt beiderorts die Ausscheidung. Zu erwähuen uud bezeichneud für das Isomerieverhältniss ist der Umstand, dass eiu leicht lösliches Salz (z. B. Alkalimetallsalz) der β-Säure mit einem schwer löslichem Salz (etwa Bariumsalz) der α-Sänre eiueu Niederschlag vou noch schwerer löslichem β-Salz giebt.

Die α-Salze habeu ein durchschnittlich viel grösseres Krystallisatiousbestrebeu wie die β-Verbiuduugeu, sie werden beim Erkalteu ihrer heiss gesättigteu wässerigen oder alkoholischeu Lösungen iu schönen, wohl ausgebildeten Nadeln erhalten. Dampft man Lösuugen der α- oder β-Disulfouaphtalate eiu oder lässt sie freiwillig abdunsten, so scheiden sich fast alle diese Salze ab in gleichartigen körnigen bis warzigen und zusammeuhäugeudeu Masseu, welche mehrentheils stark an den Gefässwanduugen hinaufkriechen. Charakteristisch für manche β-Salze ist ihre zähe Löslichkeit, die α-Salze lösen sich rasch.

Uebersieht man die allerdings nicht ausführlichen Angaben von Berzelius über die Salze seiner Dinaphtalinsulfosänre (Naphtinuuterschwefelsäure), wouach sie schwierig krystallisiren, körnige Massen bilden, auch theilweise zäh löslich sind, so erscheint ziemlich sicher, dass die Säure vou Berzelius unsere β-Disulfosäure war.

Die Löslichkeitsbestimmuugen der isomeren Disulfonaphtalate

hatten ein grösseres Interesse. Um hier vergleichbare Werthe zu erlangen, wurden die Salzlösungen siedend heiss gesättigt — eventuell durch Eindampfen bis zur beginnenden Salzhaut, woranf sie bei öfterem Durchschütteln für 24 Stunden in einen Raum kamen, dessen Temperatur innerhalb mehrerer Wochen nm nur 2—3° variirte. Die Rückstände bei den Löslichkeitsbestimmungen wurden, um alles Krystallwasser sicher anszutreiben, bei 200—250° getrocknet. Demgemäss beziehen sich die Löslichkeitsangaben, was hier ein für alle Mal gesagt sein soll, anf wasserfreies Salz.

α-Kalinmsalz $C_{10}H_6(SO_2OK)_2 + 2H_2O$. — Kaliumgehalt der entwässerten Suhstanz gef. 21.47, her. 21.17 pCt. Wassergehalt der lufttrockenen Substanz gef. 9.20 und 8.61 pCt., ber. für obige Formel 8.99 pCt. — Krystallisirt aus heiss gesättigten Lösnngen in schönen, farblosen, durchsichtigen Nadeln. Löst sich in 1.4 Thln. Wasser von 18°.

β-Kalinmsalz $C_{10}H_6(SO_2OK)_2$. — Gef. 21.43, ber. 21.47 pCt. Kalinm. — Weisse, büschlich gruppirte, anhydrische Nadeln. Lösen sich in 19.2 Thln. Wasser von 18°.

α-Natrinmsalz $C_{10}H_6(SO_2ON)_2 + 6H_2O$. — Natriumgehalt der entwässerten Verbindung gef. und ber. 13.85 pCt. Krystallwasser gef. 24.61, ber. 24.54 pCt. Silberglänzende, grosse Nadeln, verlieren ihr Krystallwasser zum kleinern Theil an der Luft, zur Hälfte (3 Molek.) über Schwefelsänre. Löslich in 2.2 Thln. Wasser von 18°.

β-Natriumsalz $C_{10}H_6(SO_2ONa)_2 + H_2O$. — Metallgehalt der wasserfreien Substanz gef. 13.90, ber. 13.85 pCt. Krystallwasser gef. 5.14, ber. 5.13 pCt. — Warzen, zusammengesetzt aus mikroskopischen und doch gut ausgebildeten Prismen. Löst sich in 8.4 Thln. Wasser von 19°.

α-Calcinmsalz $C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup SO_2O\diagdown\\ \diagdown SO_2O\diagup\end{array}Ca + 6H_2O$. — Calciumgehalt des entwässerten Salzes gef. 12.09, ber. 12.27 pCt. — Der Krystallwassergehalt des α-Disulfonaphtalats variirt leicht; derart liefern heiss gesättigte Lösungen beim langsamen Erkalten ein sechsfach, beim raschen Erkalten ein dreifach gewässertes Salz. Es waren immer Nadeln. Gef. im ersten Fall 24.00 und 24.01, im zweiten Fall 14.23 pCt. Wasser, her. 24.80 nnd 14.21 pCt. Das sechsfach gewässerte Salz verwittert an der Luft nnd enthielt nach 4 Wochen nur noch 4 Mol. Wasser. Gef. 17.67, ber. 18 pCt. Wasser. Am schönsten in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt das α-Salz aus wässerigem Weingeist. Löst sich in 6.2 Thln. Wasser von 18°.

β-Calciumsalz $C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup SO_2O\diagdown\\ \diagdown SO_2O\diagup\end{array}Ca$. — Gef. 12.48 und

12.17 pCt. Calcium, ber. 12.27 pCt. Die lufttrockene Verbindung enthielt zwischen 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. Wasser, woraus eine Formel nicht abzuleiten ist. — Das β-Calciumdisulfonaphtalat krystallisirt nur schwierig; wird seine Lösung durch aufgeschichteten, beziehungsweise langsam eingemischten Alkohol gefällt, so entstehen doch nur wenig krystallinische, weisse, pulverige Niederschläge. Wässerige Lösungen des β-Salzes, welche eindunsten, secerniren blos krystallinische Häutchen, die scheinbar aus kleinen Blättchen bestehen. Durch Fällung eines leicht löslichen β-Disulfonaphtalats mit Chlorcalcium erhält man kleine Schüppchen, die indessen auch unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform erkennen liessen.

Das einmal getrocknete β-Calcinmsalz ist ungemein zäh löslich und sind gesättigte Lösungen durch blosses Kochen oder häufiges Schütteln mit Wasser wohl kaum herzustellen. Derart war ein Theil des Salzes nach 2- und 10stündigem Kochen gelöst in 101 und 87.8 Theil Wasser, nach 24stündigem, achtägigem und vierwöchentlichem Stehen unter häufigem Durchschütteln bei ca. 20° in jeweilen 101, 93.1 und 30.88 Thln. Wasser. Dampft man aber eine Salzlösung bis zur Krustenbildung ein und lässt sie unter den gewöhnlichen Cautelen 24 Stunden lang bei 18° stehen, so ist nur 1 Thl. des Disulfonaphtalates gelöst in 16.2 Thln. Wasser. Das β-Calciumsalz gehört somit nicht einmal zu den schwer löslichen Salzen; übrigens ist es, wie so zahlreiche andere Calciumsalze, in der Siedhitze nicht löslicher als in der Kälte, daher secerniren siedend heiss gesättigte und ebenso filtrirte Lösungen selbst bei längerm Stehen auch nicht eine Spur von Salz.

Gerade diese Eigenschaft macht die Calciumsalze für die Trennung der isomeren Disulfosäuren so werthvoll. Das β-Calciumsalz scheint sich übrigens in einer Lösung des α-Salzes weit leichter zu lösen, wie in reinem Wasser. Es ist daher bei der Trennung der isomeren Calciumsalze (wie schon früher angegeben wurde) gerathen, ihre Lösung erst einmal zur vollständigen Trockne einzudampfen; wird der Rückstand in siedendes Wasser eingetragen, so gelangt die Zählöslichkeit des β-Salzes zur vollen günstigen Wirkung.

α-Bariumsalz $C_{10}H_6\langle{}^{SO_2O}_{SO_2O}\rangle Ba + 2H_2O$. — Bariumgehalt des entwässerten Salzes gef. 32.09, ber. 32.38 pCt. Krystallwasser gef. 7.94, ber. 7.84 pCt. — Lange, breite dem α-Calciumsalz sehr ähnliche Nadeln. Löslich in 82.2 Thln. Wasser von 19° C.

β-Bariumsalz $C_{10}H_6\langle{}^{SO_2O}_{SO_2O}\rangle Ba + H_2O$. — Bariumgehalt des entwässerten Salzes, gef. 32.23 pCt., ber. s. o. — Dampft man eine Lösung des Salzes ein, so bilden sich krystallinische Krusten;

eine heissgesättigte Lösung secernirt kleine Wärzchen. Dnrch doppelte Zersetzung eines leicht löslichen β-Disulfonaphtalats mit Chlorbarinm erhält man das Barinmsalz als weissen, dichten, scheinbar kleinblätterigen Niederschlag, indessen zeigt das Mikroskop nur ein Hanfwerk von einzelnen krystallischen Körnern ohne dentlichere Gestalt. Der Wassergehalt des gefällten, sowie des beim Abdampfen erhaltenen Salzes ist derselbe, nämlich 1 Mol. Gef. 4.40 nnd 4.36 pCt. Wasser, ber. 4.09 pCt. Dieselbe Zählöslichkeit sogar in kochendem Wasser, wie das β-Calciumsalz zeigt auch die Bariumverbindung, doch ist sie unterschiedlich von jenem, in der Hitze löslicher wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das β-Bariumdisnlfonaphtalat ist schon von Berzelius dargestellt worden, anch stimmen die von ihm und die hier angegebenen Eigenschaften genügend überein, dagegen ist seine Formel

$$C_{11}H_{4.5}O.BaO.S_2O_5,$$

nicht nmznschreiben und offenbar nicht richtig.

α-Bleisalz $C_{10}H_6\genfrac{<}{}{0pt}{}{SO_2O}{SO_2O}\!>Pb + 2H_2O$. — Bleigehalt des entwässerten Salzes, gef. 41.51, ber. 41.98 pCt. Krystallwasser, gef. 6.95, ber. 6.80 pCt. — Krystallisirt von allen untersuchten Disulfonaphtalaten am schönsten in glänzenden Nadeln, die oft 6—8^{mm} lang werden. Leicht löslich in Wasser.

β-Bleisalz $C_{10}H_6\genfrac{<}{}{0pt}{}{SO_2O}{SO_2O}\!>Pb + H_2O$. — Bleigehalt des entwässerten Salzes, gef. 41.75, ber. 41.98 pCt. Krystallwasser, gef. 3.97, ber. 3.52 pCt.

β-Bleidisnlfonaphtalat ist dem β-Bariumsalz sehr ähnlich. Durch Abdampfen seiner wässerigen Lösungen wird es ebenfalls in krystallinischen Krusten, dnrch Fällung in denselben in mikrokrystallinischen Körnern erhalten, auch theilt es mit dem β-Barium- nnd β-Calcinmsalz die zähe Löslichkeit. Die β-Bleiverbindung ist in Wasser viel weniger löslich wie die α-Verbindung; heisse gesättigte Lösnngen secerniren beim Erkalten einzelne kuglige oder auf einer Seite abgeplattete Bildungen, welche aus radialen Schichten bestehen, bis erbsengross werden und im Ansehen an Muscheln mit gekerbter Schale erinnern.

Nicht genaner nntersucht wurden die leicht löslichen Zink- und Kupferdisulfonaphtalate. Sie krystallisiren aus ihren wässerigen Lösungen in warzig körnigen Bildungen, anf Zugabe von Weingeist in farblosen resp. blassblanen und zn Büscheln gestellten Nadeln.

α- und β-Dicyannaphtalin $C_{10}H_6\langle{CN \atop CN}$.

Man kennt bis jetzt fünf Dicyannaphtaline, davon sind drei aus isomeren Bromsulfonaphtalaten und zwei aus rohem Disulfonaphtalat [1]) dargestellt worden. Die Untersuchung dieser Körper, so namentlich auch der Dicyanüre aus den Disulfonaphtalaten ist noch sehr unvollständig, wir haben uns daher näher mit ihnen beschäftigt.

Wir destillirten zunächst, wie Baltzer und Merz gethan hatten, ohne weiteres rohes Dikaliumdisulfonaphtalat mit Cyankalium und suchten die erlangten Dicyanüre durch partielles Auflösen und Umkrystallisiren direct zu trennen. Die Hauptfractionen schmolzen bei 156 und 254°; ersterer Schmelzpunkt stieg sehr langsam bei wiederholtem Umkrystallisiren, der letztere blieb constant. Baltzer und Merz führen als Schmelzpunkte 181 und 260° an; das Wichelhaus-Darmstädter'sche Präparat schmolz bei 262°. Die Unterschiede von 254, 260 und 262° sind wohl Thermometerfehler; ungeachtet dessen schmelzen die Dicyanüre aus den völlig reinen Disulfonaphtalaten anders, nämlich bei constant 267 und 296°.

Es war denkbar, dass die reinen Dicyanüre untereinander molekulare und relativ niedrig schmelzende Verbindungen eingehen. Beiläufige Versuche hierüber führten nicht zum Ziele. Eine Mischung aus gleichen Theilen der reinen Dicyanüre zerfiel durch fractionirtes Lösen und Umkrystallisiren, wenngleich nur äusserst langsam, in ihre Componenten; so schmolz die am wenigsten lösliche Fraction nach circa zehnmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist gegen 280°. Es bleibe vor der Hand dahingestellt, ob molekulare Verbindungen nicht trotzdem unter anderen Umständen, wie sie etwa die Destillation mit sich bringt, entstehen können; zur Erlangung der reinen Dicyanüre sind so wie so reine Disulfonapthalate nicht zu entbehren.

Wir verfuhren so, dass das scharf getrocknete Kalium- oder Natriumsalz einer Disulfosäure mit überschüssigem Cyankalium (circa 1.5fache Gewicht) innig gemischt und destillirt wurde. Hat man auch Sand eingemischt, so unterbleibt das sonstige Schäumen und Steigen der Reactionsmasse. Die Ausbeute an rohem Dicyanür betrug, wenn 30 bis 40 Grm. Disulfonaphtalat destillirt wurden, circa 27 pCt. der theoretischen Menge, stieg jedoch bei blos 10 Grm. des Disulfnaphtalats und der entsprechend kleinen Retorte bis auf 40 pCt. Destillationen aus grösseren eisernen Retorten oder aus kleinen Gefässen doch hier mit Blutlaugensalz gaben nur geringe Ausbeute, nämlich 10 und 14 pCt. der theoretischen Menge. Das heisse Eisen scheint schon gebildetes

[1]) Darmstädter und Wichelhaus, Ann. Chem. u. Pharm. 152, 302. Baltzer und Merz, Zeitschr. Chem. 1869, 614.

Dicyanür leicht zu zersetzen. Destillation im Vacuum erhöhte die Ausbente nicht.

Man darf hiernach bei der Darstellung der Dicyannaphtaline nur kleinere Sätze destilliren und ist kein Blutlaugensalz, sondern Cyankalium anzuwenden.

Das rohe α- oder β-Dicyanür erstarrt zum grössten Theil schon im Retortenbalse und zwar theils als compacte eigelbe Masse, theils in Form schöner weisser, oder hellgelber, glänzender, und bis zolllanger Nadeln. Die so erlangte Substanz wurde mit Wasser von mitentstandem Ammoniumcarbonat, Cyanammonium u. s. w. befreit, dann getrocknet, zerrieben und, um gelben Farbstoff zu entfernen, mit heissem Ligroin oder Aether extrahirt. Der Farbstoff hängt sehr hartnäckig an; Umkrystallisiren mit Thierkohle, Sublimiren u. s. w. nützten wenig, das Extrahiren war noch das beste Mittel. Die in erwähnter Weise vorbereiteten Dicyanüre wurden aus siedendem Eisessig um- und auch rein krystallisirt, wie die beifolgenden zum Ausdruck: $C_{10}H_6(CN)_2$ stimmenden Analysen der α- und β-Verbindung zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
	α.	β.	
Kohlenstoff	81.15	80.58	80.90
Wasserstoff	3.56	3.85	3.37.

Das α- und β-Dicyanür sind einander äusserlich sehr ähnlich; sie sublimiren leicht und fast ohne Rückstand in langen, weissen, glänzenden Nadeln und werden auch aus Lösungsmitteln, namentlich aus Eisessig, in denselben Formen erhalten, dagegen sind die Schmelzpunkts- und Lösungsverhältnisse verschiedene. Die α-Verbindung schmilzt bei 267—268°, ihr Isomeres bei 296—297°; sie ist im Allgemeinen zwar nicht leicht löslich, aber doch weit mehr wie die β-Verbindung. Diese wird von siedendem Aether, Weingeist und Benzol fast gar nicht gelöst, die α-Verbindung ist wenigstens in siedendem Alkohol nicht unbedeutend löslich; relativ am leichtesten löst sich die β-Verbindung in siedendem Eisessig und schiesst daraus beim Erkalten auch weitaus am besten und fast vollständig in hübschen langen Nadeln an.

Wir erwähnen noch, dass bei der Destillation der einzelnen Disulfonaphtalate mit Cyankalium Umgruppirungen nicht stattfinden und nur ein einziges Dicyannaphtalin entsteht. Dasselbe Dicyanür geht jeweilen durch alle Krystallisationsfractionen hindurch; immerhin muss bemerkt werden, dass der Aetherauszug des rohen Dicyanürs, abgesehen vom Farbstoff, auch kleine Mengen eines Körpers enthielt, welcher nach allen Eigenschaften β-Cyannaphtalin war. Schmelzpunkt wie normal ca. 66°. Das Entstehen eines Monocyanürs unter den obigen Umständen steht nicht vereinzelt da und kann nicht befremden.

Werden die isomeren Dicyanüre mit Salzsäure mehrstündig auf 200 bis 210° erhitzt oder kocht man sie mit amylalkoholischer Kalilauge (wegen des höberen Siedepunkts der weingeistigen Kalilauge hier nnd für manche anderen Zwecke vorzuziehen), so geben sie beide glatt, doch die β-Verbindung um vieles verzögerter, in die

α- und β-Naphtalindicarbonsänre $C_{10}H_6 \langle {CO_2H \atop CO_2H}$

über.

$$C_{10}H_6(CN)_2 + 4H_2O = C_{10}H_6(CO_2H)_2 + 2NH_3.$$

Man kennt übrigens schon zwei Dicarbonsänren des Naphtalins, die eine ist ans Acenaphten[1]), die andere aus demjenigen Dicyanür erhalten worden, welches von der gewöhnlichen Monobromnaphtalinsulfosäure[2]) derivirt und bei 204° schmilzt. Erstere Säure schliesst sich mit Bezug auf Löslichkeit, leichte Anhydritbildung u. s. w. an die Phtalsäure an, während die zweite Säure an die Terephtalsäure erinnert. Dies thun auch unsere Dicarbonsäuren; sie konnten indessen schon wegen des verschiedenen Ausgangsmaterials doch nur isomeriren.

Die Dicarbonsäuren, welche man unter Benutznng von Salzsäure erlangt hat, sind, wenn sie sich in Ammoniakflüssigkeit vollständig lösen, auch ohne weiteres rein nnd hat man sie nnr durch Abwaschen von noch anhängendem Salmiak zu befreien. — Diente znr Verseifung der Cyanüre amylalkoholische Kalilauge, so wird der Amylalkohol durch Abdestilliren und Kochen mit Wasser entfernt, worauf man zur siedenden Flüssigkeit überschüssige Salzsäure setzt; derart entsteht ein gallartiger, voluminöser, mehr oder minder weisser Niederschlang, welcher ausgewaschen wird. Bei kalter Fällnng ist das Präcipitat noch weit voluminöser. Die beiden Dicarbonsäuren sind zn wenig löslich, um umkrystallisirt zu werden; man reinigt sie durch ernentes Lösen in alkalischem Wasser nnd Kochen mit Thierkohle, worauf wiederum mit Salzsänre gefällt und tüchtig ausgewaschen wurde. So behandelt nnd getrocknet, bilden die Carbonsäuren eine weisse, cohärente, scheinbar amorphe Masse.

Die Analyse a) der α-, b) der β-Naphtalincarbonsäure ergab die folgenden zur Formel $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ stimmenden Werthe:

	Gefunden. a.	b.		Berechnet.
Kohlenstoff	66.65	66.81	66.69	66.67
Wasserstoff	3.74	4.00	—	3.70

Durch Wasser oder verdünnte Salzsänre werden die beiden Dicarbonsäuren und namentlich die β-Säure auch bei 200° nur wenig

[1]) Behr u. v. Dorp, diese Ber. VI, 60.
[2]) Darmstädter u. Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. 152, 309.

gelöst, ihre Lösungen scheiden beim Erkalten Flocken aus feinen Nadeln ab. Bemerkenswerther Weise erhält man grössere Krystalle bei der Zersetzung der Dicyanüre durch Salzsäure; die α-Säure bildet centimeterlange, spiessige, durchsichtige und farblose Nadeln, die β-Säure nur kurze, farblose Nädelchen. Von siedendem Benzol, Toluol und Eisessig wird die α-Säure sehr wenig, die β-Säure so gut wie gar nicht gelöst; etwas mehr, doch unter einander verschieden, lösen sich die beiden Säuren in siedendem Alkohol und in heisser concentrirter Schwefelsäure, woraus sie dort beim Erkalten hier auf Zusatz von Wasser in feinen Nadeln anschiessen. Die isomeren Säuren schmelzen erst hoch über 300°, jedoch unter kohliger Zersetzung und Entwicklung von Naphtalin; erhitzt man die Säuren vorsichtig zwischen Uhrgläsern, so effloresciren sie auf einem geringen, kohligen Untergrunde; die α-Säure bildet kleine, glänzende, blumenkohlähnliche, die β-Säure mehr farrenwedelartig vereinigte Nädelchen; die letztern Formen sind nicht selten nur mikroskopisch zu erkennen. Der Schmelzpunkt der Efflorescenzen war scheinbar unverändert und oberhalb 300° gelegen.

Die Salze der α- und β-Dicarbonsäure sind mit Ausnahme der Alkalimetallsalze und der Ammoniumverbindungen nur wenig löslich; man benutzt diese letztern Verbindungen um die andern auf dem Wege der doppelten Umsetzung zu erlangen. Saure Salze scheinen nicht zu bestehen, wenigstens wirken Lösungen der neutralen Salze und die freien Säuren nicht auf einander ein.

Ihr Krystallwasser halten die Salze der beiden Dicarbonsäuren sehr hartnäckig zurück und verlieren es manchmal erst vollständig bei 300°; sie vertragen übrigens auch noch höhere Temperaturen ohne Zersetzung, beim starken Glühen verglimmen die meisten wie Zunder. Die α-Salze sind durchweg löslicher als die β-Verbindungen; wie bei den Disulfonaphtalaten, so giebt auch hier ein leicht lösliches β-Salz mit einem schwer löslichen α-Salz einen Niederschlag von noch weniger löslichem β-Salz.

α-Kaliumsalz. — Dargestellt durch Aufnahme der freien Dicarbonsäure in Pottaschelösung; krystallisirte nicht, hinterblieb beim Abdunsten seiner wässerigen Lösung als hornartige Masse. Wird durch Weingeist gelatinös gefällt.

Kaliumsalz $C_{10}H_6(COOK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — Kaliumgehalt der entwässerten Verbindung gef. 26.54, ber. 26.76 pCt. Krystallwasser der lufttrocknen Substanz gef. 2.53, ber. 2.98 pCt. — Das Salz krystallisirt über Schwefelsäure in schönen, grossen, büschlig gruppirten Nadeln, ist in Wasser sehr leicht löslich.

α-Calciumsalz: $C_{10}H_6\langle{COO \atop COO}\rangle Ca + 4H_2O$. — Calciumgehalt des wasserfreien Salzes gef. 15.43, ber. 15.75 pCt. Krystallwasser gef. 21.80, ber. 22.08 pCt. — Wird auf Zusatz von Chlorcalcium zur vollkommen neutralen Lösung der Ammoniumverbindung in kleinen, oft nur mikroskopischen Nädelchen abgeschieden. Wenig löslich in Wasser, fällt durch Weingeist gelatinös heraus.

β-Calciumsalz: $C_{10}H_6\langle{COO \atop COO}\rangle Ca + 3\frac{1}{2}HO$. — Calciumgehalt der entw. Verbdg. gef. 15.44 pCt., ber. 15.75 Krystallwasser der frisch lufttrocknen Verbdg. 19.43, nach 8tägigem Liegen 19.14 pCt., ber. 19.87 pCt. — Weisser, aus mikroskopischen Nadeln gebildeter, in Wasser fast ganz unlöslicher Niederschlag. Wie bei der α-Verbindung, so entweicht auch hier das letzte Krystallwasser erst gegen 300°.

α- und β-Silbersalz: $C_{10}H_6(COOAg)_2$. — Anhydrische Salze. Silbergehalt a) der α-, b) der β-Verbindung gef. a) 50.23, b) 50.00 und 50.20 pCt., ber. 50.23 pCt. — Weisse, lichtbeständige, amorphe und in Wasser unlösliche Pulver, bleiben bei 150—160° noch unverändert.

Barium- und Zinksalze werden durch lösliche Salze der Naphtalindicarbonsäuren gelatinös und weiss gefällt, Kupfersalze geben einen bläulichen, Ferridsalze einen hellgelben Niederschlag. — Noch sei beiläufig erwähnt, dass der Aethyläther der α-Dicarbonsäure aus ihrem Silbersalz mit Jodäthyl erhalten wurde; er krystallisirt aus Schwefeläther in hübschen, farblosen Nadeln, ist indessen sehr leicht zersetzlich.

Es hatte Interesse, das Verhalten der Naphtalindicarbonsäuren zu Oxydationsmitteln zu studiren, da möglicher Weise Benzoltetracarbonsäuren entstehen konnten. Die beiden Dicarbonsäuren werden indessen durch Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure kaum angegriffen; auch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt auf dem Wasserbade nur wenig ein; lässt man die Mischung anhaltend sieden, so erfolgt eine nahezu vollständige Verbrennung. Durch Verarbeitung der Reactionsmasse nach bekannten Methoden, schliesslich unter Ausschütteln mit Aether, wurden in beiden Fällen geringe Mengen eines Oxydationsproduktes erhalten, welches nach den wesentlichsten Eigenschaften unzweifelhaft Phtalsäure war.

Versuche, um die Dicarbonsäuren durch Abspaltung zunächst blos einer Carboxylgruppe in Naphtoësäuren überzuführen, blieben fruchtlos. Die mit überschüssigem gelöschten Kalk innig gemischten Calciumsalze der beiden Säuren waren nach vielstündigen Erbitzen auf 350° und sogar auf 400 bis 450° (angenäherte Schätzung) so gut wie

unverändert. Beim Oeffnen des Rohrs mit dem α-Salz zeigte sich ein schwacher doch deutlicher Naphtalingeruch, bei dem β-Salz war ein solcher nicht wahrzunehmen. Die aus ihren Calciumsalzen abgeschiedenen und in den Silbersalzen untersuchten Säuren erwiesen sich als durchaus einheitliche Dicarbonsäuren, indem das α-Salz 49.69, das β-Salz 50 pCt. Silber enthielt, während die Theorie 50.23 pCt. verlangt.

Werden die Dicarbonsäuren mit überschüssigem Calciumdihydrat geglüht, so zerfallen sie glatt auf in Naphtalin und Kohlendixyd. Das übergegangene Naphtalin war sofort rein und schmolz bei 79°.

α-Dioxynaphatalin und β-Naphtolsulfosäure.

Ein Dioxynaphtalin aus Naphtalindisulfosäure ist von Herrn Dusart und später von den Herren Darmstädter und Wichelhaus dargestellt worden.

Wie wir gefunden haben, verhalten sich die α- und β-Säure in der Kalischmelze ganz verschieden, die α-Säure geht sehr leicht in ein Dioxynaphtalin über, die Säure liefert blos eine Naphtolsulfosäure, indem ihr zweiter Schwefelsäurerest sehr energisch zurückgehalten und sogar bei 300° nicht ausgetauscht wird.

Dusart hatte wahrscheinlich von vornherein nahezu reines α-Disulfonaphtalat (wie die Zusammenstellung seiner Darstellungsmethode mit den voraus angeführten Eigenschaften der Disulfonaphtalate zeigt) und darum auch solches Dioxynaphtalin; übrigens dürfte selbst ein Gemenge der isomeren Disulfoverbindungen sofort brauchbar sein, da das Kaliumsalz der Oxynaphtalinsulfosäure der Salzsäure widersteht und von Weingeist, Aether oder Benzol nicht gelöst wird, während das Dioxynaphtalin sich löst und somit die Methode seiner Reindarstellung ganz von selbst gegeben ist. Die Eigenschaften, welche die vorangeführten Chemiker an ihren Dioxynaphtalinen fanden, stimmen im Allgemeinen mit unsern Beobachtungen überein.

Zur Erlangung des α-Dioxynaphtalins ist ein eigentliches Schmelzen mit Aetzkali nicht einmal nöthig. Man nimmt auf 1 Theil des α-Dikaliumdisulfonaphtalats etwa 2—2½ Theil Aetzkali und so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht; diese Mischung wird am besten in einem Kolben und im Oelbad zuletzt auf 250° und so lange erhitzt, bis eine feste und trockene Masse vorliegt. Im Anfang schäumte die Mischung durch ausbrechenden Wasserdampf in sehr lästiger Weise; dies ist indessen leicht vermieden, wenn man durch den Kolben einen Luftstrom leitet, allenfalls durch die Wasserluftpumpe saugen lässt.

Die weisse oder doch nur wenig gelbe Reactionsmasse wurde in überschüssige, verdünnte, heisse Salzsäure eingetragen, hiebei scheidet sich Kieselsäure ab, aus dem Filtrat schoss das Dioxynaphtalin beim Erkalten in nadligen oder auch blätterigen Formen an, welche schwach phenolartig rochen und, wenn trocken, lebhaften Silberglanz zeigten.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wurde das Dioxynaphtalin in schönen, langen, farblosen Nadeln und ganz rein erhalten, wie die folgenden zur Formel: $C_{10}H_6(OH)_2$, stimmende Analysen zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	75.38	74.84	75.00
Wasserstoff	4.94	5.18	5.00

Das Dioxynaphtalin löst sich leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Aether und Weingeist, nur mässig in Benzol, Toluol, Chloroform, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Die Krystalle aus Benzol bleiben an Luft und Licht vollkommen farblos, während solche aus Wasser nach längerer Zeit, wie schon früher beobachtet worden ist, sich nicht selten violett färbten. Alkalische Lösungen des Dioxynaphtalins dunkeln sofort an der Luft und werden in kurzer Zeit ganz schwarz. Ganz ähnlich verhalten sich auch ätherische Lösungen und ist daher der Aether nicht, was sonst oft bequem wäre, zum Ausschütteln anderer Lösungen zu verwenden. Sein Verdampfungsrückstand ist immer dunkel, hinterlässt in heissem Wasser viel Harz, aus der Lösung krystallisirt sehr unreines Dioxynaphtalin, das auch durch Thierkohle nur schwer zu entfärben ist.

Das reine Dioynaphtalin schmilzt bei constant 186° (frühere Angaben lassen es auch bei 230° noch ungeschmolzen sein), sublimirt indessen schon früher von 160—170° an. Durch vorsichtiges Erhitzen zwischen Uhrengläsern erhält man das Dioxynaphtalin, freilich nicht ohne etwas Verkohlung, in sehr schönen, breiten, gezahnten und das Licht stark brechenden Blättern (Schmelzpunkt 186°). Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Dioxynaphtalin blos spurweise und nur wenig mehr, wenn man die Dämpfe zuvor auf 150—160° erhitzt hat. Die wässerige Lösung des Dioxinaphtalins wird durch Chlorkalk vorübergehend durch Salpetersäure aber ziemlich anhaltend dunkelroth gefärbt. Eisenchlorid bringt keine besondere Farbenerscheinung hervor.

Wir erwähnen noch, dass beim Verschmelzen von α-Disulfonaphtalat mit Aetzkali nur ein einziges Dioxynaphtalin entsteht. Durch partielles Extrahiren des gesammten Dioxynaphtalins, welches eine Darstellung ergeben hatte, wurde dasselbe in mehrere Fractionen getheilt, welche indessen nach allen Eigenschaften, Schmelzpunkt überall 186°, durchaus identisch waren.

Wie schon beiläufig gesagt wurde, gelingt es nicht, die β-Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen mit Aetzkali in ein Dioxynaphtalin überzuführen. Man erhält eine Naphtolsulfosäure, welche selbst durch anhaltendes Schmelzen mit überschüssigem, kaustischen Kali in einer Silberschale nicht weiter verändert wird. Das Kaliumsalz dieser

Naphtolsulfosäure ist leicht zu isoliren. Es krystallisirt aus der siedend heissen Lösung der Reactionsmasse in verdünnter Salzsäure direct heraus — entweder in verbreiterten, langen, farblosen Nadeln, oder in silberglänzenden Blättern. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sich der Körper leicht löst, erhält man ihn völlig rein. Kochende Salzsäure ist ohne Einfluss auf das Kaliumsalz. Es löst sich weder in Weingeist noch in Aether und bleibt bei circa 250° durchaus unverändert.

Die Analyse der entwässerten Verbindung gab zur Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH \\ SO_2OK\end{cases}$$

stimmende Werthe

	Gefunden.		Berechnet.
Kalium	15.04	15.07	14.92
Schwefel	11.97	—	14.20.

Der Krystallwassergehalt des Salzes variirt leicht; so zeigten Präparate, welche bei 6° bei 17° getrocknet waren und endlich längere Zeit bei circa 12° gelagertes Salz 5, 1 und 2 Molek. Krystallwasser. Ueber Schwefelsäure hinterbleibt stets anhydrisches Salz.

Unsere Naphtolschwefelsäure ist identisch mit einer Säure, welche Hr. Schäfer[1]) aus β-Naphtol mit Schwefelsäure erhalten und demgemäss β-Naphtolsulfosäure geheissen hat. Die Lösung unseres Kaliumsalzes erlitt durch Salpetersäure die für die β-Säure charakteristische Roth-, durch Eisenchlorid die schwache Grünfärbung; wurde mit letzterm erwärmt, so schieden sich auch hier braune Flocken ab. Durch Bleiessig fiel ein schwer lösliches, wahrscheinlich basisches Bleisalz heraus; daraus wurde unter Anwendung zunächst von Salzsäure, dann von Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden; sie hinterblieb beim Eindunsten über Schwefelsäure in weissen, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslichen Blättchen, welche bei 122° unter Rothfärbung schmolzen. Hr. Schäfer erhielt ebenfalls Blättchen und giebt ihren Schmelzpunkt zu 125° an. Hiernach ist an der Identität der Schäfer'schen und unserer Säure wohl nicht zu zweifeln.

Erhitzt man übrigens das vorerwähnte Kaliumsalz mit wässriger Salzsäure auf 200—210°, so zerfällt es quantitativ glatt in β-Naphtol und Kaliumhydrosulfat.

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH \\ SO_2OK\end{cases} + H_2O = C_{10}H_7.OH + KHSO_4.$$

Das β-Naphtol wurde in glänzenden, weissen Blättchen erhalten, es schmolz bei 121° und versiedete bei 285—286°, während Hr.

[1]) Ann. Ch. Pharm. 152, 293; diese Berichte II, 90.

Schäfer für das Oxynaphtalin aus β-Naphtalinsulfosäure 122° bez. 285—290° angiebt. Die Verbrennung unserer Substanz ergab zur Formel $C_{10}H_8O$ stimmende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	83.50	83.33
Wasserstoff	5.64	5.55.

Es wäre von Interesse gewesen, eine Naphtolsulfosäure auch aus der α-Disulfosäure zu erlangen. Die vielfach abgeänderten und auch mit Aetznatron vorgenommenen Versuche zeigten indessen, dass von vornherein (schon bei 150—160°) Dioxynaphtalin entstanden war, d. h. unter Umständen, wo das meiste Disulfonaphtalat noch unverändert vorlag: Beweis genug, dass die beiden Sulfogruppen zugleich austreten.

Das Dioxynaphtalin soll im hiesigen Universitätslaboratorium einer einlässlichen Untersuchung unterzogen werden.

Zürich, April 1876.

---

168. E. Priwoznik: Nachträgliche Bemerkungen über die in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle.

(Eingegangen am 22. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im 25. Bande der „Chemical News“[1]) findet sich eine von George E. Davis ausgeführte, chemische Untersuchung der in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle veröffentlicht, die mit einer von mir bereits früher über denselben Gegenstand publicirten Arbeit, von welcher Davis keine Kenntniss zu haben schien, nicht übereinstimmt[2]).

Auf mein Ersuchen war Hr. Schwanda in Wien, welcher Batterien aus solchen Elementen schon seit Beginn des Jahres 1869 zu electrotherapeutischen Zwecken verwendet, vor Kurzem so gütig, mir eine genügende Menge von diesen Krystallen zu überlassen, wodurch es mir möglich wurde, dieselben neuerdings zu prüfen. Die von Schwanda benützten Elemente besitzen nach seiner eigenen Beschreibung[3]) folgende Einrichtung. Als Scheidewand zwischen dem negativen und positiven Electromotor dient kein Thonbecher, sondern eine Thonplatte, durch welche der Gefässraum in zwei Abtheilungen, eine von circa 6, die andere von circa 30 Quadrat-Cm. Querschnitt

[1]) Jahrg. 1872, S. 265; auch Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem. 1872, S. 250.

[2]) Poggendorff, Ann. Bd. 142, S. 467; auch Dingler's polytechn. Journ. Bd. 200, S. 389.

[3]) Wiener Medizin. Presse 1873, Jahrg. 14, No. 20, 22, 23 u. 24.

nicht wasser- und nicht luftdicht getheilt wird. Die Abtheilung mit dem grossen Querschnitt ist bis zur Höhe von 14.5 Cm. mit der Leclanché'schen Originalmischung aus grobem Braunstein- und Gaskohlenpulver gefüllt, welche die ableitende Kohlenplatte umgiebt und durch auf ihrer oberen Partie aufgegossenes und erstarrtes Kolophonium um diese Platte und im Glase fixirt ist. Diese Elemente sind also auf dieselbe Weise eingerichtet, wie jene Becher, aus welchen die zu meiner früheren Untersuchung verwendeten Krystalle entnommen waren. Bei dieser Gelegenheit sei auch bemerkt, dass die Elemente mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten und filtrirten Salmiaklösung jährlich nur einmal gefüllt werden, und dass während dieser Zeit weder ein Tropfen frischer Salmiaklösung noch ein Tropfen Wasser nachgefüllt zu werden braucht, ferner dass Schwanda einfache und zweckmässige Vorsichtsmaassregeln bei der Instandsetzung der Batterien anwendet, welche eine ungehinderte Strombewegung in der Kette durch einen langen Zeitraum hindurch bezwecken und eine erhebliche Reduction der physiologischen Wirksamkeit während dieser Zeit verhindern. In der zuletzt citirten Abhandlung finden sich auch die übrigen, von dem oben genannten Autor gesammelten Erfahrungen über die Leclanché-Batterie ausführlich beschrieben und mehrere von Ziemssen und M. Rosenthal publicirte, unrichtige Angaben sachgemäss widerlegt.

Die von Davis zu einer electrischen Glocke benützten Leclanché-Elemente hatten die bekannte, ursprünglich von Bunsen angegebene Form, nämlich Zinkcylinder und Kohlenblock, letzterer in einem porösen Gefäss, welches das Gemenge von gepulverter Gaskohle und Braunstein enthielt.

Beim Auseinandernehmen der bereits erschöpften Elemente fand Davis das poröse Gefäss mit einem weissen, unlöslichen Pulver überzogen und den Zinkcylinder ebenfalls incrustirt, wenn auch im geringeren Grade. Aus demselben ragten 7 oder 8 undurchsichtige, weisse Krystalle heraus, die er, ohne eine genaue Messung vorzunehmen, für quadratisch erklärt und welchen die Formel

$$Zn\,H_2\,O_2 \,.\, NH_4\,Cl$$

zukommen soll. Es wäre dies eine heute noch völlig unbekannte Verbindung des Zinks.

Die von mir im Jahre 1870 beobachteten Krystalle sind dagegen farblos, glasglänzend, gehören nach genauen Messungen der prismatischen Form an und haben die Zusammensetzung

$$Zn\,Cl_2,\ (H_3\,N)_2.$$ [1]

[1]) Siehe Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem., 6. Aufl., Bd. 8, p. 42.

Sie besitzen auch alle übrigen Eigenschaften dieser bereits bekannten Verbindung, schmelzen beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrt, lassen sich aus heisser Salmiaklösung umkrystallisiren, sind luftbeständig u. s. w.

Auch die neuerdings geprüften, sowohl am Zink, als am Boden der Zelle befindlichen Krystalle besitzen die zuletzt angeführten Eigenschaften und sind sämmtlich gleichartig. Es konnte unter denselben nicht die geringste Menge von weissen, undurchsichtigen Individuen, oder von einem weissen Pulver entdeckt werden.

Die farblosen Krystalle werden aber sofort weiss und undurchsichtig, wenn man sie mit Wasser benetzt und wandeln sich an der Oberfläche in eine andere, im Wasser unlösliche Verbindung um, was jedem bekannt ist, welcher je versucht hat die an den Bestandtheilen solcher Elemente gebildeten Krystalle mittelst Wasser zu beseitigen. An frischen Bruchflächen derselben ist zu ersehen, dass sie selbst nach längerer Einwirkung des Wassers im Innern unverändert bleiben. Uebergiesst man die durch Wasser veränderten Krystalle mit einer Säure, etwa mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich die weisse, undurchsichtige Kruste zuerst auf, während der unveränderte Theil der Krystalle in der Flüssigkeit noch eine Zeit lang liegen bleibt, bis er sich endlich auch auflöst. Wie sich aus dem ähnlichen Verhalten der Verbindung $Zn Cl_2, (H_3 N)_2$ gegen Wasser schliessen lässt, ist dieses Zersetzungsprodukt ein basisches Chlorid des Zinks, ein Zinkoxychlorid. In der That giebt der beim Kochen der feingepulverten Krystalle mit Wasser erhaltene, gut ausgewaschene Rückstand die Reactionen auf Zink und Chlor.

Thatsachen dieser Art mussten zu lebhaften Bedenken gegen die von *Davis* gelieferte Notiz Anlass geben.

Es erscheint in hohem Grade wahrscheinlich, dass die von demselben beobachteten Krystalle ursprünglich mit den von mir untersuchten identisch waren und sich erst später, unter der Einwirkung von Wasser, theilweise in ein basisches Zinkchlorid umgewandelt haben. Diese Vermuthung ist umsomehr berechtigt, als *Davis* selbst angiebt, die verdunstete Flüssigkeit in der Batterie von Zeit zu Zeit durch destillirtes Wasser ersetzt und die Krystalle vor Ausführung der Analyse mit Wasser gewaschen zu haben. Letztere bezieht sich dann nicht auf die ursprünglichen, intacten Krystalle, sondern auf ein, bis zu einem gewissen Grade zersetztes, wasserhaltiges, zinkreicheres und chlorärmeres Produkt, das offenbar nicht anderes war, als ein Gemenge von noch unzersetztem Chlorzink-Ammoniak $[Zn Cl_2 (H_3 N)_2]$ und basischem Zinkchlorid.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung erscheint noch überdies durch die nachfolgende Angabe über das Verhalten der Krystalle

gegen Wasser und durch die annähernde Uebereinstimmung bezüglich der Krystallgestalt beträchtlich erhöht.

Wie Davis angiebt, löst kaltes Wasser von den gepulverten Krystallen nur wenig Chlorammon, beim Kochen mit einer grossen Menge Wasser hingegen zerlegt sich das Salz in Chlorammon und Zinkoxyd. — Man überzeugt sich leicht, dass unter Wasser veränderte, also theilweise in basisches Zinkchlorid umgewandelte Krystalle dieselbe Eigenschaft besitzen, nur besteht der Rückstand nicht aus Zinkoxyd, sondern aus basischem Zinkchlorid, welches sich dem Augenschein nach, vom Zinkoxydhydrat durch seine anfangs flockige, bei längerer Behandlung mit heissem Wasser aber pulverige Beschaffenheit unterscheidet.

Was die Krystallgestalt betrifft, so erklärt Davis, wie bereits erwähnt, ohne genaue Messung die Krystalle für quadratisch. Nach den Bestimmungen von Hrn. Ditscheiner könnte man auch die von mir beobachteten Krystalle ohne Messung leicht für quadratisch halten, da sie sich dieser Form sehr nähern (statt 90° 92° 42'), obwohl sie in Wirklichkeit perfect prismatisch sind.

Es wurde endlich durch Versuche nachgewiesen, dass der Zinkgehalt der Krystalle um so grösser, der Chlorgehalt aber um so kleiner wird, je länger sie mit Wasser in Berührung bleiben und es ist ein Moment erreichbar, in welchen die Analyse der Krystalle die von Davis gefundenen Zahlen liefert. Wie sich von selbst versteht, würden dieselben nur dann zur Aufstellung einer chemischen Formel berechtigen, wenn die zur Analyse verwendeten Krystalle von homogener Beschaffenheit wären, was hier jedoch nicht der Fall ist.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass sich in den Zinkbraunstein-Elementen von Leclanché bisher nur die Bildung des krystallisirten Chlorzink-Ammoniaks $ZnCl_2(H_3N)_2$ constatiren liess.

Wien, den 20. April 1876.

---

169. B. Tollens: Nachtrag zu der Mittheilung in diesen Berichten IX, S. 487.

(Eingegangen am 24. April.)

Von Hrn. O. Hesse[1]) werde ich brieflich darauf aufmerksam gemacht, dass ich als Ausdruck für die specifische Drehung des Traubenzuckers das Symbol *αj* gebraucht habe statt des genaueren [*α*] *D*.

---

[1]) s. a. Annalen der Chemie 176, 315.

Ich beeile mich, zu erklären, dass ich hiermit natürlich völlig einverstanden bin, und ersuche deshalb, nach Riban's Vorschlage[1]) in meiner Abhandlung stets *aj* in $[\alpha] D$ umzuändern.

Bei der Verbreitung der Apparate für Natriumlicht (Wild sowie Cornu-Djelet) werden die Beobachtungen an drehenden Substanzen jetzt wohl im Gegensatz zu früher meist im Natriumlicht ausgeführt, und deshalb die meisten neuerlich bestimmten specifischen Drehungen als $[\alpha] D$ angesprochen werden können, und sind auch in der That zum Theil auf diese Weise bezeichnet.

Beim Arbeiten mit dem Soleil-Dubosq-, sowie dem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Polarimeter erhält man bekanntlich durch Multiplication der abgelesenen Skalentheile mit resp. 0.217 und 0.346[2]) die Winkeldrehung der Polarisationsebene im Natriumlicht.

---

170. R. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Eingegangen am 24. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seit längerer Zeit mit Untersuchungen über die chemische Natur des Anilinschwarz beschäftigt, sehe ich mich durch verschiedene Arbeiten, welche von anderer Seite auf diesem Gebiete unternommen sind, veranlasst meine bis dahin erhaltenen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen.

Meine Untersuchungen haben sich bis jetzt nur auf den Körper erstreckt, welcher sich aus Anilinsalzen durch Einwirkung von Kaliumchlorat, bei Anwesenheit von Kupfersalzen bildet.

Das als Material dienende Anilin war aus chemisch reinem, krystallisirtem Benzol dargestellt, siedete constant bei 182° C. und gab mit Quecksilberchlorid keine Fuchsinreaction mehr.

Eine von A. Müller in Zürich[3]) veröffentlichte Vorschrift gab gute Resultate. 20 Grm. Kaliumchlorat, 30 Grm. Kupfersulfat, 16 Grm. Chlorammonium und 40 Grm. Anilinchlorhydrat wurden in 500 Cubikctm. Wasser gelöst, und auf ca. 60° C. erwärmt. Unter Aufblähen und Ausstossen von nach Chlorpikrin riechenden Dämpfen verwandelt sich die Flüssigkeit in einem schwarzgrünlichen Brei. Diese Dämpfe traten übrigens nicht, oder doch nur spurenweise auf, als ich ein durch Umkrystallisiren gereinigtes Anilinsalz anwandte, und ich vermuthe, dass sie einer Spur Nitrobenzol ihr Dasein verdanken. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigte den Process übrigens bedeutend.

---

[1]) Bulletin de la Soc. chim. (2) 22, 492.

[2]) Landolt, Fresen. Zeitschr. 7, 1 giebt 0.217189 und 0.346015.

[3]) Dingl. Journal 101, p. 363.

Der ausgeschiedene feste Körper wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann getrocknet, zerrieben und nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln: Benzol, Aether, Petroleumäther und Alkohol behandelt. Später begnügte ich mich damit, ihn mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt auszukochen, welcher reichhaltige Mengen einer braunen Substanz auszog.

Es restirte ein dunkelgrünes, glanzloses Pulver.

Nach Hrn. Reineck[1]) ist dasselbe das Chlorhydrat einer Base, für welche er den Namen „Nigranilin" vorschlägt.

Alkalien verwandelten die grünliche Farbe in ein sehr dunkles Violett. Die so erhaltene Base stellte nach dem Trocknen ein dunkel kupferglänzendes Pulver dar.

Für sich oder mit Natronkalk trocken erhitzt gab sie ein basisches Destillat, in welchem sich reichlich Anilin nachweisen liess.

Wie Coquillion[2]) zuerst fand, und R. Meyer[3]) bestätigt, löst sich das Anilinschwarz mit violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser in Gestalt des Sulfats wieder abgeschieden. Ersterer hatte dasselbe aus Anilinsalzen durch Elektrolyse, Letzterer durch Einwirkung von Kaliumpermanganat erhalten. Auch die vorliegende Substanz zeigt diese Eigenschaft. Mit Schwefelsäure übergossen löste sie sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas, ein Beweis, dass ein Chlorhydrat vorlag. Die entstandene, schön violette Flüssigkeit liess auf Wasserzusatz das Sulfat in Gestalt von grünen Flocken fallen.

Ich versuchte den Körper auf diese Weise zu reinigen, stiess hier jedoch auf technische Schwierigkeiten, welche mich veranlassten, diesen Weg zu verlassen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure liess sich durch ein Asbestfilter nur äusserst schwer filtriren und dass erhaltene Produkt hinterliess beim Verbrennen noch immer einen bedeutenden Aschegehalt.

Ich sah mich daher nach einem andern Lösungsmittel um, und fand dieses im Anilin. Anilin nahm schon in der Kälte das Chlorhydrat mit schmutzig grüner Farbe auf, noch leichter die aus diesem dargestellte Base.

Die von Letzterer erhaltene Lösung besass eine schön indigblaue Farbe, durch eine Spur Säure wurde dieselbe jedoch in das vorerwähnte schmutzige Grün verwandelt, ein Beweis, dass die entstandenen Salze durch einen Anilinüberschuss nicht zersetzt werden.

Durch Uebersättigen des Anilins mit Salzsäure wurde die grösste Menge des Körpers wieder niedergeschlagen, doch blieb ein nicht

[1]) Dingl. Journal 203, p. 485.
[2]) Compt. rend. 81, 408.
[3]) Diese Ber. IX, Heft 3.

unbedeutender Antheil in der concentrirten Anilinsalzlösung gelöst, und ertheilte derselben eine braungrüne Färbung. Um eine mögliche Einwirkung des Anilins zu vermeiden, wurde bei der Temperatur des Wasserbades gearbeitet. Die erhaltene Ausbeute war gleich wohl eine sehr geringe, und betrug bei Anwendung von 1 Kilo Anilin kaum mehr als 1 Gramm.

Das so erhaltene Chlorhydrat wurde getrocknet und nochmals mit Alkohol und schliesslich mit verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Durch einige Chlorbestimmungen, die ich in den bei verschiedenen Operationen erhaltenen Substanzen vornahm, überzeugte ich mich von der constanten Zusammensetzung derselben, und schritt deshalb zur vollständigen Analyse des Körpers.

Die einzigen Versuche, das Anilinschwarz zu analysiren, sind bis jetzt von H. Reineck[1]) und von A. Müller[2]) gemacht worden. Ersterer beschränkt sich auf eine Chlorbestimmung in dem Chlorhydrat und findet darin 8, 9 pCt. H Cl.

Letzterer berechnet aus seinen Analysen die Formel

$$C_{12} H_{14} N_2 O_{11}.$$

Da derselbe das Rohprodukt analysirt, und eines Chlorgehaltes gar nicht erwähnt, so ist anzunehmen, dass er denselben als Sauerstoff in Rechnung gezogen hat. Obige Formel lässt ferner vermuthen, dass die Substanz stark aschehaltig gewesen sei, denn aus meinen Analysen glaube ich schliessen zu können, dass das Anilinschwarz als solches nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht. Das bei 100° C. getrocknete Chlorhydrat ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	68.29	68.95	69.15	—	—	—	—
H	4.90	5.10	5.26	—	—	—	—
N	—	—	—	13.65	—	—	—
Cl	—	—	—	—	11.64	11.84	11.88

Die beiden CH-Bestimmungen I. und II., sowie die drei Cl-Bestimmungen repräsentiren jede eine besondere Darstellung.

Die CH-Bestimmung III. und die N-Bestimmung IV. rühren von einer Substanz her.

Das relative Verhältniss zwischen N und Cl lässt hier unzweideutig erkennen, dass der Körper das einsäurige Salz eines Triamins ist, und wenn man in Betracht zieht, dass der Körper aus reinem Anilin entstanden ist, also nothwendig die Kohlenstoffatome in der Sechszahl enthalten muss, so gelangt man zu der Formel:

$$C_{18} H_{15} N_3 . HCl.$$

Diese Formel verlangt: 69.79 C, 5.17 H, 13.57 N und 11.47 Cl.

[1]) Dingl. Journ. 208, p. 485.
[2]) Dingl. Journ. 101, p. 368.

Ich muss hier bemerken, dass die für die Analyse III., welche dieser Formel am nächsten kommt, verwandte Substanz, mit besonderer Sorgfalt durch längeres Auskochen mit Alkohol gereinigt, während I. und II. nach dem Fällen aus Anilin nur mit verdünnter Salzsäure ausgekocht wurden, und dass ferner die Verbrennung selbst im Sauerstoffstrom beendigt wurde, da nach den gemachten Erfahrungen die Substanz mit Bleichromat nur äusserst schwer verbrannte.

Obige Formel entspricht der Zusammensetzung des von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger[1]) dargestellten Azodiphenylblau's und des Violanilins von Girard, de Laire und Chapotant[2]), wenn diese Körper nicht identisch sind.

Nimmt man an, dass das Anilinschwarz eine, diesen Körpern isomere Verbindung sei, so ist seine Bildung sehr einfach erklärt. Es treten drei Anilinmoleküle unter Austritt von 6 Wasserstoffatomen zusammen nach dem Schema:

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5 \\ H_2\end{matrix}\Big\} N\right)_3 = \begin{matrix}C_6H_4H \\ C_6H_4H \\ C_6H_4H\end{matrix}\Bigg\} N_3 + 6\,H.$$

Auf dieselbe Weise erklären die HH. Girard, de Laire und Chapotant die Bildung des Violanilins, bringen jedoch für die Zusammensetzung des Körpers selbst keine analytischen Belege bei. Was nun die zahlreichen Entstehungsweisen des Anilinschwarz betrifft, so beruhen dieselben doch schliesslich alle auf einem Oxydationsprocess. In welcher Weise die Metallsalze und speciell die Kupfersalze hier wirken, und warum eine geringe Spur der letzteren zur Bildung einer bedeutenden Menge des Körpers hinreicht, ist zwar immer noch nicht völlig aufgeklärt, doch glaube ich, dass Rosenstiehl's Ansicht, welcher dieses der leichten Zersetzbarkeit des Kupferchlorats zuschreibt, die richtige ist. Wir finden übrigens einen ähnlichen Fall in der Bildung des Methylviolets aus Dimethylanilin.

Ob nun dem Anilinschwarz wirklich die obige Constitutionsformel zukommt, darüber müssen fernere Versuche entscheiden. Nach derselben müsste es noch 3 vertretbare Wasserstoffatome enthalten. Versuche dasselbe zu äthyliren oder zu methyliren sind bis jetzt fehlgeschlagen. Kocht man die freie Base jedoch längere Zeit mit Anilin, so erfährt sie eine bemerkenswerthe Umwandlung. Aus der durch verdünnte Salzsäure vom überschüssigen Anilin befreiten Masse, zieht jetzt Alkohol eine prächtig blauviolette Substanz aus, welche das Chlorhydrat einer neuen Base ist.

Letztere wird aus dieser Lösung durch wässeriges Ammoniak in Form eines braunvioletten Niederschlags abgeschieden.

[1]) Diese Berichte V, 472.
[2]) Compt. rend. 63, p. 964.

Die Base löst sich in Alkohol mit purpurvioletter, in Aether mit braunrother Farbe. Das Chlorhydrat, sowie das Jodhydrat schieden sich aus verdünnten alkoholischen Lösungen krystallinisch ab. Beide sind nicht in Aether, wenig in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löslich, die Lösung besitzt eine fast rein blaue Farbe. Durch Zink und Salzsäure wird sie entfärbt, jedoch kehrt die Farbe durch Berührung mit der Luft allmählig wieder.

Es liegt nahe, die gebildete Base für ein triphenylirtes Anilinschwarz anzusehen, eine Analyse, welche ich bis jetzt von dem durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Chlorhydrat gemacht habe, entspricht jedoch dieser Annahme nicht. Ich bin gegenwärtig mit Darstellung einer grösseren Menge dieses Körpers beschäftigt und hoffe mit der Zeit über dessen Zusammensetzung ins Klare zu kommen.

Ausserdem ist es mir gelungen, aus dem Anilinschwarz eine Sulfosäure darzustellen.

Löst man dasselbe nämlich in rauchender Schwefelsäure und erhitzt die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich auf Wasserzusatz ein Niederschlag ab, den man auf den ersten Blick für unverändertes Anilinschwarz halten möchte. Entfernt man daraus jedoch die überschüssige Schwefelsäure durch Waschen, so löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe in Wasser. Alkalien lösen ihn leicht zu einer, der Gallustinte ähnlichen Flüssigkeit, aus welcher ihn Säuren in Form von schwarzgrünen Flocken wieder abscheiden. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, von dieser Sulfosäure krystallinische Salze zu erhalten. Das Natriumsalz trocknet gummiartig ein, das Barium- und Silbersalz sind amorphe, schwarze Niederschläge. Ausserdem scheint das Anilinschwarz ein Nitroprodukt zu bilden. Versetzt man die schwefelsaure Lösung mit concentrirter Salpetersäure, so geht die violette Farbe der Flüssigkeit ohne Gasentwickelung in eine gelbbraune über. Wasser fällt jetzt daraus einen hellbraunen Körper, welcher sich in Alkohol und ausserdem in wässerigen Alkalien mit dunkelgelber Farbe löst und aus letzterer Lösung durch Säuren wieder gefällt wird.

Ich gedenke meine Arbeiten über Anilinschwarz fortzusetzen. Vor Allem will ich versuchen, zur Feststellung seiner Zusammensetzung mehr analytisches Material beizubringen und dabei auch die nach anderen Methoden erhaltenen Produkte in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

171. Peter Townsend Austen: Ueber Dinitroparadibrombenzole und deren Derivate.

(Erste Mittheilung.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zwei Kilo reinen, krystallisirten, festen Dibrombenzols wurden in Portionen von 250 Grm. vertheilt und jede Portion in eine Mischung von 800 Grm. rauchender Salpetersäure mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die Mischung wurde dann auf einem Sandbade erwärmt.

Beim Erhitzen tritt eine heftige Reaction ein und ein rothgelbes Oel sammelt sich auf dem Boden der Flasche. Nach dreistündigem Kochen lässt man die Mischung erkalten, um sie alsdann in einem dünnen Strahl in einen grossen Ueberschuss kalten Wassers zu giessen. Das Oel sinkt zu Boden und wird allmählig fest. Das nitrirte Produkt von 500 Grm. Dibrombenzol wird nach Auswaschen der Säuren mit Wasser in etwa ein Kilo Eisessig gelöst und ungefähr 20 Stunden der Ruhe überlassen. Es erfolgte dann eine reichliche Ausscheidung des ersten Dinitroparadibrombenzols (α) durch erhebliche Mengen eines zweiten Isomeren (β) und nur durch Spuren eines dritten (γ) verunreinigt. Durch wiederholter Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und endlich aus Eisessig wird der α-Körper vollständig rein erhalten. Das Eisessigfiltrat von der ersten Ausscheidung enthält die β- und γ-Isomere und etwas von der α-Verbindung. Die Lösung wird mit einem grossen Ueberschuss von Wasser gefällt. Die gelösten Substanzen scheiden sich in Gestalt eines gelben Oeles aus. Dies wird mittelst eines Scheidetrichters von dem Wasser getrennt und auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne gebracht, um alsdann in ungefähr $1\frac{1}{2}$ Kilo Schwefelkohlenstoff gelöst zu werden. Beim Stehen scheidet sich gewöhnlich eine kleine Menge der α-Verbindung aus. Der Schwefelkohlenstoff wird dann in Portionen von 200 CC. abdestillirt und die auf einander folgenden Ausscheidungen, welche aus dem β-Isomeren (etwas von dem α-Isomeren und Spuren des γ-Isomeren enthaltend) bestehen, wurden gesammelt. Endlich ist ein Zeitpunkt gekommen, in welchem sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Das dicke Oel wird alsdann auf dem Wasserbade getrocknet und drei Tage lang einer Temperatur von — 5° ausgesetzt, wobei es von neuem erstarrt. Bei derselben Temperatur wird er nunmehr mit Aether in einem Mörser gerieben und der ätherische Auszug (aus viel γ und β bestehend) mittelst einer Saugpumpe getrennt. Man verdunstet den Aether, erkaltet den Rückstand, digerirt ihn von neuem mit kaltem Aether und setzt diese Behandlung so lange fort, bis der Rückstand sich im Aether vollständig löst. Das zurückgebliebene Oel wird dann noch ein paar Wochen lang einer Temperatur von — 5°

bis — 10° ausgesetzt. Es scheiden sich dann immer noch kleine Mengen der β-Verbindung aus, welche durch die Saugpumpe getrennt werden. Endlich erstarrt das Oel nicht mehr und scheint alsdann nur sehr unbedeutende Spuren des β-Isomeren zu enthalten.

Alphadinitroparadibrombenzol.

Spuren des β-Isomeren enthaltend krystallisirt das α-Dinitroparadibrombenzol aus Eisessig in schönen, gestreiften, durchsichtigen Nadeln oft von 15 bis 25 Ctm. Länge und 2 bis 3mm Dicke. Ganz rein aber krystallisirt es aus demselben Lösungsmittel in kurzen, compacten, weissen, glänzenden Nadeln, oder kleinen Prismen. Aus Schwefelkohlenstoff ausgeschossen bildet es kleine, harte, weisse Krystalle. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in heissem absoluten Alkohol Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Schmilzt bei 159°.

Die Formel $C^6H^2\begin{cases}Br^2\\(NO^2)^2\end{cases}$ entspricht folgenden Werthen:

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	22.08	22.04	—
H	0.61	0.69	—
Br	49.08	—	49.74.

Nitroparadibromanilin.

In einer vorläufigen Notiz[1]) habe ich angegeben, dass sich das α-Dinitroparadibrombenzol durch Behandlung mit Ammoniak in ein Dinitrobromanilin verwandelt, welches beim Uebergiessen mit Amylnitrit in ein Dinitromonobrombenzol übergebe. Bei dem Wiederholen meiner Versuche mit grössern Quantitäten und reinen Substanzen finde ich aber, dass die Reaction in anderem Sinne verläuft.

Beim Uebergiessen des α-Dinitroparadibrombenzol mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak nehmen die Krystalle eine schwache gelbe Farbe an. Nach einem dreistündigen Erwärmen auf 100° im zugeschlossenen Rohr war die Reaction zu Ende. Die erhaltene rothe Lösung wurde mit Wasser gefällt und der entstandene gelbe Niederschlag aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das Filtrat von dem durch Wasser erzeugten Niederschlage liefert mit Silbernitrat kein Bromsilber.

Stärkekleister und Jodkalium aber beweisen die Gegenwart einer bedeutenden Menge von salpetriger Säure. Die Substanz wurde mehrere Mal aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet orangegelbe bis rothe Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Mit Wasserdampf ziemlich flüchtig. In den meisten Lösungsmitteln sehr löslich.

[1]) Diese Berichte VIII, 1188.

Die Analyse verschiedener Krystallisationen führte zu der Formel

$$C^6H^2\begin{cases}NO^2\\NH^2\\Br\\Br\end{cases}$$

	Theorie.	Versuch. I.	II.
C	24.32	24.69	—
H	1.01	1.65	—
Br	54.05	—	54.06

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Amylnitrit auf den Körper und bildet, nicht wie ich früher glaubte ein Dinitromonobrombenzol, sondern das gewöhnliche Mononitroparadibrombenzol. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stimmt in ihrem Schmelzpunkte und in ihren übrigen Eigenschaften vollständig mit der bekannten Substanz überein.

Es schien mir nicht sehr wahrscheinlich, dass Anilin eine glatte Einwirkung auf das α-Dinitrodibrombenzol üben würde, da die austretende Nitrogruppe sowohl auf das Anilin als auch auf die entstehenden neuen Verbindungen zerlegend wirken musste. Wird das α-Dinitroparadibrombenzol mit Anilin gekocht, so wird die eintretende Reaction alsbald durch eine tiefrothe Färbung angezeigt. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, welche erst ein Oel und nach starkem Umrühren braune Flocken ausschied. Die Substanz war in heissem Alkohol mit tiefrother Farbe löslich. Beim Stehen fiel aus der Lösung ein schmieriges Produkt, welches mir bis jetzt keine bestimmte Verbindung geliefert hat.

Durch die Einwirkung von Natronlauge auf α-Dinitrodibrombenzol entsteht eine Substanz, welche ich für ein Nitrodibromphenol halte, und über welche ich bei einer späteren Gelegenheit berichten werde.

---

172. Heinrich Struve: Ueber das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. April.)

Durch die Benutzung der osmotischen Erscheinungen[1]) bei Pflanzen- und Thierzellen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether, und unter gleichzeitiger steter Verfolgung aller Erscheinungen mit Hülfe des Spectralapparates ist es mir geglückt im Verlauf von Analysen verschiedener Fleischsorten einen neuen Körper zu erkennen

[1]) Bull. de l'Acad. Imp. de St. Petersburg Tom. XXI, p. 248—252.

und festzustellen, der sich durch ein scharfes Absorptionsspectrum auszeichnet. Das Spectrum dieses neuen Körpers stimmt vollkommen mit dem des Hämoglobins überein, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es durch die Einwirkung weder von Schwefelalkalien noch von Säuren den Veränderungen unterworfen ist, wie dasjenige des Blutes. Schon durch diese Thatsache fällt jeder Gedanke und jeder Einwand weg, als ob ich es in dem neuen Körper nur mit Beimengungen von Blut zu thun hätte. Noch mehr aber sprechen dagegen die Gewinnung und die näheren Eigenschaften dieses neuen Körpers, über den ich hier die ersten Mittheilungen machen möchte.

Behandelt man Fleisch in einem Verdrängungsapparate mit Aether, so erhält man einerseits einen mehr oder weniger stark gefärbten Muskelsaft als Resultat der osmotischen Erscheinungen und andererseits eine Aetherlösung, die je nach der Fleischsorte bald mehr, bald weniger stark gelb gefärbt ist. Giesst man nach einiger Zeit diese Aetherlösung ab und unterwirft sie im Wasserbade der Destillation, so entweicht der Aether, und als Rückstand erhält man eine gelb oder gelbbraun gefärbte Aetherlösung, aus der sich in der Ruhe nach und nach verschiedene Fettsorten ausscheiden. Betrachtet man nach dem Erkalten die Lösung vor der Spalte des Spectralapparates, so findet man ein continuirliches Spectrum, etwas zusammengedrängt und dabei die einzelnen Farben weniger scharf. Bei weiteren gleichen Behandlungen des Fleisches mit neuen Quantitäten Aether bemerkt man, dass diese Lösungen weniger stark gefärbt werden, ein Zeichen, dass die Einwirkung des Aethers als beendigt angesehen werden könnte. Concentrirt man aber diese letzten Lösungen, so scheiden sich beim Erkalten höchstens Spuren von Fett aus, während die Lösung eine gelbliche Färbung angenommen hat. Prüft man nun diese Lösungen vor der Spalte des Spectralapparates, so erhält man in einigen Fällen das oben angegebene Spectrum.

Bei allen verschiedenen von mir bisher untersuchten Fleischsorten konnte ich dieses Spectrum nicht erhalten und zwar gaben mageres Ochsenfleisch, Schweinefleisch, Schaf-, Hühner-, Lachsfleisch kein Spectrum, während ein mehr fettes Ochsenfleisch und Kalbfleisch es in deutlichster Weise zeigten. Um diese interessante Thatsache noch bestimmter hervorzuheben, füge ich die Resultate der unmittelbaren Messung der Absorptionslinien hinzu, nämlich 60.0 bis 63.5 und 70.6 bis 73.0, somit Linien, die durchaus mit denjenigen zusammenfallen, die uns von W. Preger für das Sauerstoff-Hämoglobin angegeben worden sind.

Es lag auf der Hand, dass diese neue und interessante Thatsache meine Aufmerksamkeit fesseln musste und als Folge deren entstanden verschiedene Versuche, um durch dieselben eine mögliche Erklärung dieser neuen Erscheinung anzubahnen.

Zuerst glaubte ich dieses Spectrum dem Vorkommen von Lecithin zuschreiben zu müssen, einer Substanz, die wir durch die Arbeiten von Hoppe-Seyler, Diakonow und Strecker genauer kennen gelernt haben und die im thierischen Organismus allgemein verbreitet vorkommen soll. Darauf hin wurden mehrere Eierdotter mit Aether ausgeschüttelt, die stark gelb gefärbten Aetherlösungen concentrirt und schliesslich vor der Spalte des Spectralapparates untersucht. Es zeigten sich keine Absorptionslinien, auch nicht die von Preger angegebenen konnten beobachtet werden. Dieser Versuch, der später noch einmal wiederholt wurde, belegte am deutlichsten, dass die von mir beobachtete neue Erscheinung nicht von dem Vorkommen von Lecithin bedingt sei.

Den weiteren Verfolg dieses neuen Körpers im Fleische gab ich auf, da er in demselben immer nur in Spuren auftrat und schwer von den beigemengten Fetten zu trennen war. Bei der Wahl neuer Untersuchungsobjecte liess ich mich von der Ansicht leiten, dass diese neue Substanz schon durch das Spectrum darauf hinweise, dass sie in einem bestimmten näheren Verhältnisse zum Blute stehen müsse. Ob sie als eine Vorstufe zum Blut oder als ein Zerfallkörper desselben aufzufassen sei, liess ich dabei durchaus unberücksichtigt. Diese Ansicht leitete mich auf die Leber hin und meine ersten dahin einschlagenden Versuche haben sich in so weit bestätigt, dass ich den Körper sowohl in einer Kalbs- als auch in einer Ochsenleber in ziemlich reichlicher Menge nachweisen und sogar abscheiden konnte. Ferner gelang es mir Spuren dieses Körpers in einer Menschenleber und ebenso in mehreren Hühnerlebern nachzuweisen. Behandelte ich einen Theil einer Kalbsleber mit Aether, so färbten sich die ersten Auszüge stark gelb, doch gaben diese Lösungen selbst nach gehöriger Concentration durchaus keine Spectralerscheinungen. Die späteren Auszüge, die fast farblos waren, geben schon bei der unmittelbaren Prüfung vor der Spalte des Spectralapparates ein schwaches Spectrum, das nach einiger Concentration überaus stark hervortrat. Dampfte ich diese Lösungen im Wasserbade weiter ab, so schied sich schliesslich ein röthlich gefärbtes Oel aus, das später beim Erkalten erstarrte. Die überstehende Lösung konnte abgegossen werden, und da diese eine saure Reaction zeigte, so wurde die rückständige Masse mit Wasser ausgewaschen und darauf im Wasserbade getrocknet. Die so erhaltene transparente Masse gab ein scharfes Spectrum, löste sich in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, beim Kochen desto leichter. Diese Lösung gab ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum. Die wieder abgedampfte alkoholische Lösung wurde mit Natronlauge verseift und darauf die Masse zur Trockne abgedampft. Es hinterblieb eine gelblich weisse Masse, die an heissen Alkohol eine Substanz abgab, die das frühere Spectrum noch zeigte. Diese

Substanz reagirte alkalisch und gab beim Glühen nach Zusasz von kohlensaurem Natron einen Rückstand, in dem die Gegenwart von Phosphorsäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte.

Der nach der Behandlung der Natronseife mit heissem Alkohol unlösliche Rückstand war in Wasser mit schwach gelblicher Farbe leicht löslich. Eine Probe dieser Natronseife verkohlte bei höherer Temperatnr nnter Verbreitnng des bekannten Fettgeruchs nnd gab zuletzt eine Asche, in der Phosphorsäure nachznweisen war. Die Lösnng der Natronseife in Wasser gab kein Spectrum nnd nach Zersetzung desselben durch Schwefelsäure nnd nach darauf folgender Behandlung mit Aether wurde eine Lösung erhalten, die nach dem Abdampfen einen weissen, fettartigen Rückstand hinterliess, der deutlich sauer reagirte.

Ans diesen ersten Versnchen, die aber einer weiteren Bestätignng bedürfen, glanbe ich folgern zu müssen, dass dieser neue Körper als eine Verbindung eines basischen mit einem saner reagirenden Körper anznsehen ist, von welchen dem Ersteren die Hervorrufung der Absorptionslinien zuzuschreiben wäre. Doch wie gesagt neue Versnche müssen diese aufgestellte Ansicht erst bestätigen.

Kehre ich zur Bearbeitung der Kalbsleber znrück, so muss ich noch bemerken, dass durch die Einwirknng des Aethers die Farbe der Leberstücke nach nnd nach in eine graue übergeht. Als ferner vom Aether nnr Spuren des nenen Körpers aus der Leber ansgezogen wurden, behandelte ich sie mit heissem Alkohol, wodurch ein grünlich gefärbter Auszng erhalten wurde. Diese Lösung gab nach dem Eindampfen einen grünen Rückstand, der mit Wasser behandelt eine grünliche, schleimige Masse bildete, die überaus einer verdünnten Gallenlösung glich. Dabci verbreitete die Lösung einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch und als eine Probe dieser Lösnng mit Kali und Kupferlösung geprüft wnrde, so erfolgte augenblicklich beim Erwärmen die Ansscheidung von Kupferoxydnl. Eine andere Probe dieser Lösung wurde in einem Reagensgläschen mit concentrirter Schwefelsänre versetzt und angenblicklich stellte sich die bekannte rothe Färbung ein, als Zeichen der Gegenwart von Gallensäuren. Der Rest dieser Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der sich grün färbte und bei Prüfung vor der Spalte des Spectralapparates ein schwaches, aber dentliches Spectrum noch zeigte, als Zeichen, dass noch Spuren vom neuen Körper in der Leber zurückgeblieben waren.

Wurde in gleicher Weise eine frische Ochsenleber behandelt, so färbte sich der Aether schnell tiefgelb. Diese Lösung gab durchaus kein Spectrum. Erst nach der 8. Behandlung mit Aether erhielt ich Lösnngen, die nicht allein nach der Concentration, sondern auch schon gleich das Spectrnm zeigten. Wnrden diese Lösungen stark concentrirt, so trat immer stärker das Spectrum hervor, ja schliesslich liess

sich ausser den beiden oben angeführten dunkeln Linien noch ein Säureband im Roth beobachten, das sich bei meinen Versuchen mit der Kalbsleber nicht gezeigt hatte.

Hühnerlebern, ebenso behandelt, färbten den Aether rasch gelb, doch erst nach der dritten Aetherbehandlung wurden Auszüge erhalten, die nach reichlicher Concentration ein überaus schwaches Spectrum zeigten.

Zwei Versuche, die ausgeführt worden sind, um diesen neuen Körper auch unmittelbar im Blut nachzuweisen, führten zu negativen Resultaten, doch müssen dieselben noch wiederholt werden.

Ich schliesse hiermit meine vorläufige Mittheilung über diesen neuen interessanten Körper, dem ich noch keinen besonderen Namen beigelegt habe, und behalte mir die ausführlichere weitere Untersuchung desselben vor. Nichtsdestoweniger würde ich mich überaus freuen, wenn diese meine Beobachtung recht bald von anderer Seite her und zwar speciell von Physiologen, als Physiologen aufgenommen, und auf die Bedeutung dieser neuen Thatsache vom physiologischen Standpunkte aus hingewiesen würde, da ich bei diesen Untersuchungen nur als Chemiker vorgegangen bin.

Tiflis, 13. April 1876.

---

173. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber Phenolbidiazobenzol und diesem analoge Verbindungen.

Bereits vor ungefähr Jahren habe ich angegeben[1]), dass das salpetersaure Diazobenzol, wenn man seine wässerige Lösung mit geschlämmtem kohlensauren Barium vermischt, unter Stickgasentwickelung in zwei neue Verbindungen: Phenol-Diazobenzol und Phenol-Bidiazobenzol übergeführt wird. Ich wählte diese Beziehungen für diese Körper, weil ich annahm, dass dieselben durch Vereinigung von bei dieser Zersetzung zunächst auftretendem Phenol und Diazobenzol entstanden seien, nämlich in nachstehender Weise:

$$\underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_4N_2} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_6O} = \underset{\text{Phenoldiazobenzol}}{C_{12}N_{10}N_2O}$$

$$\underset{\text{Diazobenzol}}{2(C_6H_4N_2)} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_6O} = \underset{\text{Phenolbidiazobenzol}}{C_{18}H_{14}N_4O}$$

---

[1]) Phil. Trans. III, 1864, S. 688. Ann. Ch. u. Ph. 137, S. 84.

Die Richtigkeit dieser Ansicht ist später von den HH. Kekulé und Heidegh, wenigstens bezüglich der ersteren Verbindung, durch den Versuch bewiesen worden [1]). Indem dieselben nämlich salpetersaures Diazobenzol auf Phenolkalium einwirken liessen, konnten sie in der That das Auftreten von Phenoldiazobenzol beobachten.

Die auf der Hand liegende Synthese des Phenolbidiazobenzols haben diese Chemiker nicht versucht. Ich habe mich überzeugt, dass sich dieselbe mit gleicher Leichtigkeit bewerkstelligen lässt. Versetzt man nämlich die Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge mit wässerigem salpetersauren Diazobenzol, so entsteht sofort ein braunrother Niederschlag, welcher fast vollständig aus Phenolbidiazobenzol besteht. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man dasselbe leicht rein und von genau denselben Eigenschaften, welche ich früher für die bei der Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit kohlensaurem Barium entstehende Verbindung angegeben habe. Seine Bildung im vorliegenden Falle vollzieht sich wie folgt:

$$\underset{\text{Phenoldiazobenzol}}{C_{12}H_{10}N_2O} + \underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_4N_2} = \underset{\text{Phenolbidiazobenzol.}}{C_{18}H_{14}N_4O}$$

Phenoldiazobenzoldiazotoluol

$C_{19}H_{16}N_4O.$

Beim Vermischen einer Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge, mit einem gleichen Molekül salpetersauren Diazotoluol (dem festen Toluidin entsprechend), beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei der zuvor beschriebenen Synthese. Man reinigt das entstandene Phenoldiazobenzoldiazotoluol durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol mit gleichzeitiger Anwendung von Thierkohle, wobei man es in kleinen, braungelben Wärzchen krystallisirt erhält. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°. In seinen übrigen physikalischen Eigenschaften, sowie auch in seinem Verhalten gegen Reagentien, stimmt es genau mit dem Phenolbidiazobenzol überein. Seine Analyse ergab die folgenden Resultate:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{19}	228	72.16	72.33
H_{16}	16	5.06	5.49
N_4	56	17.72	—
O	16	5.06	—
	316	100.00	

Die Constitution des Phenoldiazobenzols ist von Hrn. Kekulé gelegentlich seiner geistreichen theoretischen Untersuchungen über die stickstoffsubstituirten Körper eingehender besprochen worden [2]) wogegen er diejenige des Phenolbidiazobenzols, obgleich Erörterungen

[1]) Diese Ber. III, S. 233.

[2]) Lehrbuch der organischen Chemie II, 748.

darüber von besonderem Interesse gewesen wären, durchaus nicht berücksichtigt hat. Betrachtet man, in Uehereinstimmung mit Hrn. Kekulé das Phenoldiazobenzol nach der rationellen Formel

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 . OH$$

zusammengesetzt, so glauhe ich, dass man folgerichtig genöthigt ist, die Constitution des Phenolhidiazohenzols durch

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N = N \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad > C_6H_3 . OH \\ C_6H_5 - N = N \diagup \end{array}$$

auszudrücken, und es würde also bei dieser Verbindung, wenigstens in einem gewissen Sinne, eine Vertretung von 2 Atomen Wasserstoff durch 2 Atome Stickstoff im Benzolkern des Phenols stattgefunden haben. Ob Hr. Kekulé dieser Schlussfolgerung beistimmen wird, möchte zu hezweifeln sein, da er bekanntlich bei den einfachen Diazoverbindungen die Annahme einer solchen Stickstoffsubstitution für durchaus unzulässig hält.

Zu berücksichtigen wäre übrigens noch die Möglichkeit der rationellen Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N = N - C_6H_4 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5 - N = N - \;\; O \end{array}$$

für die in Rede stehende Verhindung, welcher gemäss also von den zwei durch Stickstoff vertretenen Wasserstoffatomen des Phenols nur eins dem darin enthaltenen Benzolkern, das andere aber seiner Hydroxylgruppe entnommen wäre. Dass diese Anschauungsweise jedoch durchaus unhalthar ist, beweist der Umstand, dass das Phenolbidiazohenzol noch einen schwach phenolartigen Charakter besitzt, was sich unter anderem daraus ergieht, dass es in Kalilauge löslich ist und durch Säuren unverändert wieder daraus ahgeschieden wird.

In dieselhe Klasse wie die ohen erwähnten Verbindungen gehören auch die von mir im Jahre 1870 kurz heschriebenen[1]) Zersetzungsprodukte der Diazohenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (Oxyhenzoëdiazohenzoësäure) und $C_{21}H_{14}N_4O_7$ (Oxyhenzoëbidiazobenzoësäure), deren rationelle Formeln die folgenden sind:

$$C_{14}H_{10}N_2O_5 = \begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_6H_3 . OH \\ \;\; | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ CO.OH \qquad\qquad\; CO.OH \end{array}$$

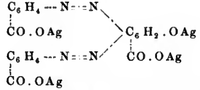
Oxybenzoëdiazobenzoësäure.

$$C_{21}H_{14}N_4O_7 = \begin{array}{l} C_6H_4 - N = N \diagdown \\ \;\; | \\ CO.OH \qquad\qquad > C_6H_2 . OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \diagup \qquad\;\; | \\ C_6H_4 - N = N \qquad CO.OH \\ \;\; | \\ CO.OH \end{array}$$

Oxybenzoëbidiazobenzoësäure.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge I, 106.

Ich habe mich überzeugt, dass auch diese Verbindungen und zwar viel zweckmässiger synthetisch dargestellt werden können. Vermischt man nämlich eine Auflösung von Oxybenzoësäure in Kalilauge mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure und setzt dann Salzsäure zur Mischung, so scheidet sich die Oxybenzoëdiazobenzoësäure in fast theoretischer Menge ab; und weiter kann durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure auf eine alkoholische Lösung von Oxybenzoëdiazobenzoësäure Oxybenzoëbidiazobenzoësäure erhalten werden. Dass sich auch bei dieser letzteren Verbindung die Stickstoffsubstitution nicht etwa zur Hälfte auf die Hydroxylgruppe, oder gar auf die Carboxylgruppe der Oxybenzoësäure erstreckt hat, geht mit Sicherheit aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes hervor, welches 4 Atome Silber enthält, und dessen rationelle Formel also die nachstehende ist.



Selbstverständlich (und ich habe mich durch qualitative Versuche davon überzeugt) lassen sich derartige stickstoffsubstituirte Verbindungen in grosser Anzahl darstellen, allein, da die meisten derselben durchaus kein neues chemisches Interesse darbieten, so erachte ich es nicht für nöthig, dieselben, sei es auch nur dem Namen nach, anzuführen. Theoretisch nicht unwichtig jedoch erscheint mir die Thatsache, dass auch die bisher nur im freien Zustande bekannten Diazoverbindungen, wie z. B. das Diazodinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$ und die Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure) $C_6H_4N_2SO_3$ sich mit Phenol, Oxybenzoësäure, Salicylsäure etc. zu Doppelsäuren vereinigen können. Ueber einige der so entstehenden Verbindungen hoffe ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nähere Angaben zu machen.

Bezüglich der Diazophenylschwefelsäure möchte ich bei dieser Gelegenheit noch anführen, dass sich dieselbe in fast allen Reactionen genau wie das Diazobenzol verhält. So liefert sie z. B. bei ihrer Einwirkung auf Anilin ein dem Diazoamidobenzol entsprechende Diazoamidoverbindung, und ferner habe ich gefunden, dass sie sich direct mit Metalloxyden zu gut charakterisirten Salzen verbindet, aus welchen sich durch Zusatz von Essigsäure die Diazosäure unverändert wieder abscheiden lässt. Auch über diese, für die Theorie der Diazoverbindungen im Allgemeinen sehr wichtigen Verbindungen werde ich mir erst später Genaueres mitzutheilen erlauben.

174. F. Rotering und Th. Zincke: Ueber β-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid und über β-Benzylbenzoësäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von Hrn. Zincke.)

Die β-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CO_2H$ verhält sich gegen Reductionsmittel in ähnlicher Weise, wie die entsprechende α-Säure, die Gruppe CO geht zunächst in CH . OH über, aber die so entstehende Hydrylsäure ist nicht existenzfähig, sie spaltet im Momente ihrer Bildung oder Abscheidung H_2O ab und geht in das lactidartige Anhydrid $C_6H_5 \cdots CH \text{—} C_6H_4$ über[1]).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdots CH & \text{—} & C_6H_4 \\ \vdots & & \vdots \\ O & \cdots & CO \end{array}$$

Wendet man als Reductionsmittel Zink und Salzsäure an, so erhält man direct jenes Anhydrid; wird Natriumamalgam angewendet, so entsteht natürlich das Natriumsalz der Säure, aus welchem durch Zusatz einer stärkeren Säure das Anhydrid abgeschieden werden kann. Natriumamalgam führt indessen die Reduction sehr leicht weiter und man erhält dann beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure nicht das Anhydrid, sondern die β-Benzylbenzoësäure[2]).

Das β-Anhydrid $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5CH \text{—} C_6H_4$ ist in Wasser

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CH & \text{—} & C_6H_4 \\ \vdots & & \vdots \\ O & \text{—} & CO \end{array}$$

fast ganz unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich schwer, leichter in heissem Alkohol oder in Aether. Aus diesen beiden Lösungsmitteln krystallisirt es in farblosen prismatischen Krystallen, welche meistens kreuzweise verwachsen sind; aus heisser verdünnter Essigsäure, worin es ebenfalls löslich ist, krystallisirt es in aneinandergereihten Blättchen. Es schmilzt bei 115° und giebt in höherer Temperatur ein der Benzoësäure ähnliches Sublimat, welches ebenfalls bei 115° schmilzt. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt es wieder in die β-Benzoylbenzoësäure zurück.

Merkwürdig indifferent ist das Anhydrid gegen Basen; eine Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali greift es in der Kälte fast gar nicht an und erst bei andauerndem Erwärmen mit einem grossen Ueberschuss gelingt es Lösung zu erzielen. Ammoniak ist ohne alle Einwirkung und auch die fixen kaustischen Alkalien, sowie Barythydrat oder Kalkhydrat führen nur allmählig Lösung herbei.

Es ist selbstverständlich, dass unter diesen Umständen an die Darstellung von Salzen der β-Benzhydrylbenzoësäure kaum zu denken war und in der That lassen sich nur bei besonderen Vorsichtsmaassregeln einige Salze darstellen, die aber schon durch Zusatz von Wasser zersetzt werden.

---

1) Diese Berichte VIII, S. 819.

2) Diese Berichte IX, S. 812.

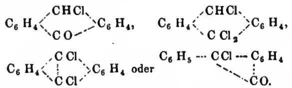
Grosses Interesse verdient das Verhalten, welches das Anhydrid gegen PCl_5 zeigt, hierbei konnte die Bildung der Chloride

$$C_6H_5 - CHCl - C_6H_4 - COCl$$

oder

$$C_6H_5 - CHCl - C_6H_4 - CCl_3$$

erwartet werden, welche dann nnter Abspaltung von HCl in andere Körper übergeben konnten, z. B. in



Einige vorläufige Versuche deuteten darauf hin, dass anf 1 Mol. des Anhydrids 2 Mol. PCl_5 verbraucht wnrden, wodurch die Bildung des zweiten Chlorids als wahrscheinlich erscheinen mnsste. Der Versuch wurde in etwas grösserem Maassstabe wiederholt nnd dass PCl_5 bei etwa 140° so lange einwirken gelassen, als noch reichliche Entwickelung von HCl stattfand. Das Reactionsprodnkt bestand jetzt ans kleinen Mengen von Anthrachinon, dem gechlorte, zwischen 200 und 215° schmelzende, in langen goldgelben Nadeln oder Blättchen krystallisirende Körper beigemengt waren. Die letzten konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden, sie schienen identisch zu sein mit den von Graebe und Liebermann bei Einwirkung von PCl_5 auf Anthrachinon erhaltenen, ebenfalls nicht in reinem Zustande dargestellten Verbindungen. Demnach musste es wahrscheinlich erscheinen, dass das Anthrachinon das Hauptprodukt der Reaction sei und erst durch die andauernde Einwirknng des PCl_5 in gechlorte Derivate verwandelt werde. Ein zweiter Versuch hat in der That diese Folgerung bestätigt; als die Einwirknng des PCl_5 nach kurzer Zeit nnterbrochen wurde, bestand das Reactionsprodnkt wesentlich aus Anthrachinon, welches leicht in reinem Zustande erhalten werden konnte nnd einer kleinen Menge eines bei 202—204° schmelzenden chlorhaltigen Körpers, welcher, obgleich anscheinend rein, bei der Analyse doch keine Zahlen lieferte, aus denen sich eine wahrscheinliche Formel ableiten liess.

Die Bildung des Anthrachinons aus dem Anhydrid bei der obigen Reaction erfolgt natürlich dadurch, dass dem letzteren in irgend einer Weise 2H entzogen werden, welche in Form von HCl entweichen. Das PCl_5 wird sich also zunächst in PCl_3 nnd Cl_2 spalten und letztere werden die Umwandlung hervorrufen; ob dieses direct geschehen kann oder ob sich ein Zwischenprodnkt:

$$C_6H_5 - CH.OCl - C_6H_4 - COCl$$

bildet, aus dem durch Austritt von 2 HCl das Anthrachinon entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen; möglicherweise bildet sich auch der Körper:

$$C_6H_5 \text{---} \underset{\underset{\displaystyle O}{\vdots}}{CH} \text{---} C_6H_4 \text{---} COCl$$

der aber im Moment seiner Entstehung durch ein zweites Cl Wasserstoff verliert und sofort unter Austritt von H Cl Anthrachinon giebt. Jedenfalls ist die obige Bildungsweise des Anthrachinons ein weiterer Beweis für den schon mehrfach beobachteten nahen Zusammenhang des Anthracens mit dem β-Benzyltoluol.

Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam geht die β-Benzoylbenzoësäure, wie bereits oben erwähnt wurde, in β-Benzylbenzoësäure über, welche durch Lösen in kohlensauren Natron, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Die β-Benzylbenzoësäure $C_6H_5 \text{---} CH_2 \text{---} H_6H_4 \text{---} COOH$ krystallisirt aus heissem, verdünnten Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 114° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In Alkohol, in Aether und Benzol ist die Säure leicht löslich, in kaltem Wasser löst sie sich schwer, etwas leichter in heissem.

Das Bariumsalz $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten, ziemlich leicht löslichen Nädelchen.

Das Calciumsalz $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ scheidet sich mit $2H_2O$ als flockiges Pulver beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung ab; aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, welche $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten.

Das Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag.

Der Methyläther $C_{14}H_{11}O_2CH_3$ konnte nur in Gestalt einer farblosen, dicken, in Alkohol und Aether leicht löslichen Flüssigkeit gewonnen werden.

Marburg, Chem. Inst., März 1876.

---

175. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chlornitraniline.

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahrgang 1874, S. 1760 dieser Berichte haben wir mitgetheilt, dass beim Nitriren von *p*Chloranilin ein bei 115° schmelzendes *o*Nitro-*p*Chloranilin entsteht, das man auch durch Erhitzen von nitrirtem *p*Dichlorbenzol mit Ammoniak erhalten kann. Es giebt mit

Salpetrigäther *m*Chlornitrobenzol. In gleicher Weise haben wir *o*- und *m*Chloranilin behandelt.

Die Acetylverbindung des *o*Chloranilins, durch Kochen des Letzteren mit Eisessig bereitet, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in langen, breiten Nadeln, Schmelzpunkt 87—88°. Beim Eintragen desselben in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen zwei Nitroderivate, die wir nicht rein isolirt haben. Wir fällten die saure Lösung durch Schnee und zerlegten den Niederschlag durch Kochen mit Natron. Das im Destillate befindliche Chlornitranilin wurde wiederholt aus Ligroin krystallisirt.

*m*Nitro-*o*Chloranilin bildet gelbe, in Alkohol oder Aether sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzpunkt 117—118°. Das Acetylderivat, durch Erhitzen der Base mit Chloracetyl bereitet, bildet farblose Nadeln, die bei 153—154° schmelzen. Mit Alkohol und salpetriger Säure giebt die Base *p*Chlornitrobenzol und derselben kommt daher die Constitution zu $C_6H_3\underset{1}{(NH_2)}\underset{2}{Cl}\underset{5}{(NO_2)}$.

In der Mutterlauge von *m*Nitro-*o*Chloranilin war eine isomere Base enthalten, die wir nicht rein abscheiden konnten. Mit Salpetrigäther gab sie aber *m*Chlornitrobenzol und ist sie daher *p*Nitro-*o*Chloranilin $C_6H_3\underset{1}{(NH_2)}\underset{2}{Cl}\underset{4}{(NO_2)}$.

Die Acetylverbindung des *m*Chloranilins kann aus CS_2 oder C_6H_6 in grossen Krystallen erhalten werden, die bei 72.5° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, CS_2 oder C_6H_6, sehr schwer in Ligroin. Auch hier entstehen durch Salpeterschwefelsäure zwei Nitroderivate, von denen aber nur eines sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, dies ist das

*o*Nitro-*m*Chloranilin. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, worin es sehr schwer löslich ist, in goldglänzenden, gelben Nadeln, Schmelzp. 124—125°. Das Acetylderivat schmilzt bei 115°. Genau derselbe Körper entsteht aus nitrirtem *m*Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 33°) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210°. Beim Behandeln mit Salpetrigäther erhält man daraus *p*Chlornitrobenzol. Hieraus ergiebt sich für das *o*Nitro-*m*Chloranilin die Constitution $C_6H_3\underset{1}{(NH_2)}\underset{3}{Cl}\underset{6}{(NO_2)}$ und für das zugehörige Dichlornitrobenzol $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$.

Das *o*Nitro-*m*Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 33°) giebt reducirt ein bei 72° schmelzendes Chlorphenylendiamin, aus welchem wir durch Natriumamalgam das Chlor nicht zu eliminiren vermochten. Beim Erhitzen mit Soda und schwachem Alkohol auf 290° bleibt das *o*Nitro-*m*Dichlorbenzol unverändert. Alkoholisches Kali wirkt lebhaft ein und giebt eine indifferente, in Nadeln krystallisirende und bei

62—63° schmelzende Substanz, deren Chlorgehalt zur Formel eines Chlornitrophenoläthyläthers passt $C_6H_3Cl(NO_2)OC_2H_5$.

Das nicht flüchtige *p*Nitro-*m*Chloranilin krystallisirt aus Benzol in gelben Blättchen, Schmelzpunkt 156—157°; das Acetylderivat schmilzt bei 141—142°. Durch Behandeln mit Salpetrigäther erhält man *o*Chlornitrobenzol, das bei 32.5° schmilzt und bei 243° siedet.

Diese Zahl weicht erheblich vou der Schmelztemperatur 15° ab, die Jungfleisch für *o*Chlornitrobenzol angegeben hat. Offenbar ist es uicht möglich, durch Nitriren von Chlorbenzol ein völlig reines Nitroderivat zu isoliren. Um keinen Zweifel übrig zu lasseu, haben wir dies *o*$C_6H_4ClNO_2$ in *o*Chloranilin, *o*Chloracetanilid und Dichloranilin übergeführt. Ueberall beobachteten wir eine genaue Uebereinstimmnng mit den bereits bekannten Eigenschaften der erwähnten Körper. Wir bemerken noch, dass wir die ganze Versuchsreihe zweimal wiederholt haben nnd durchaus dieselben Resultate erhalten haben.

Das bisher sogenannte, „flüssige" *o*Chlornitrobenzol ist also ein in schönen Nadeln krystallisirender, bei 32.5° schmelzender, fester Körper. Dem *p*Nitro-*m*Chloranilin kommt nach Obigem die Constitution $C_6H_3\underset{1}{(NH_2)}\underset{3}{Cl}\underset{4}{(NO_2)}$ zn.

Nitrirtes *o*Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$, (Schmelzp. 43°) giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 210°, ein Chlornitranilin, das bei 104—105° schmilzt, und hellgelbe, in Alkohol und CS_2 leichtlösliche Nadeln bildet. Sein Acetylderivat bildet farblose, bei 139° schmelzende Nadeln. Durch Salpetrigäther geht es in *m*Chlornitrobenzol über. Demnach käme dem Nitro-*o*Dichlorbenzol die Formel $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{4}{(NO_2)}$, dem Chlornitranilin die Formel $C_6H_3\underset{1}{(NH_2)}\underset{2}{Cl}\underset{4}{(NO_2)}$ zn. Doch lassen sich die Versuche auch aus den Formeln $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{6}{(NO_2)}$ und $C_6H_3\underset{1}{(NH_2)}\underset{2}{Cl}\underset{6}{(NO_2)}$ ableiten.

Zur endgültigen Entscheidung wird es genügen, das Nitro-*o*Dichlorbenzol in Trichlorbenzol überzuführen. Nach der ersten Formel wird unsymmetrisches $C_6H_3Cl_3$ (Schmelzpunkt 16°) entstehen müssen, nach der zweiten das benachbarte, bei 53—54° schmelzende.

St. Petersburg, April 1876.

176. E. Demole: Ueber die Erfahrungen des Hrn. Ernst Börnstein bei der Darstellung des Aethylglycols.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 6 dieser Berichte hat Hr. Ernst Börnstein die von mir mitgetheilte Methode zur Darstellung des Glycols[1]) wiederholen wollen, hat aber dabei den bezweckten Alkohol nicht erhalten können, sondern nur den Monessigäther (Siedepunkt 180—183°). Es ist mir gewiss am leichtesten, davon die Erklärung zu geben, da Hr. Börnstein mein Verfahren nicht genau, sondern nur beinahe befolgt hat.

Ich habe nicht gesagt, dass man während 20 Stunden

195 Grm. Aethylenbromür,
200 - Alkohol von 91 pCt.,
102 - Kaliumacetat

zum Kochen erhitzen soll, um Glycol zu erhalten, sondern ich habe gesagt, dass man unter den nämlichen Umständen

195 Grm. Aethylenbromür,
200 - Alkohol von 91 pCt. (spec. Gew. 0.82),
102 - trockenes Kaliumacetat[2])

zum Kochen erhitzen sollte.

Wenn ich in frühern Mittheilungen das Adjectiv trocken nicht immer wiederholt habe, so ist es doch klar, dass das ausserordentlich hygroscopische Kaliumacetat gut zu trocknen ist, da bei diesem Verfahren der fast wasserfreie Alkohol unerlässlich ist.

Die Methode, welche Hr. Börnstein praktisch nicht zu verwenden wusste, wird seit einem Jahr in meinem Laboratorium gebraucht und es wurden nach derselben schon mehr als 3 Kilogramm Glycol dargestellt. Ich halte also die in der weiter oben citirten Abhandlung mitgetheilten Angaben aufrecht (mit Ausnahme Alkohol von 91 pCt. anstatt von 80 pCt. anzuwenden, wie ich es früher in besagter Abhandlung gezeigt habe) und verzichte, was die theoretische Interpretation dieser Thatsachen betrifft, auf die Mittheilung in den Annalen der Chemie 177, 45.

Vevey, 21. April 1876.

---

[1]) Diese Berichte VII, 641 und 1567.

[2]) Um das Kaliumacetat vollständig zu trocknen, kann man es während 4 Stunden im Luftbade bei 160° erhitzen, oder noch schneller und einfacher geschieht dieses durch Schmelzen.

Correspondenzen.

177. A. Henninger, aus Paris, 13. April 1876.

Akademie, Sitzung vom 27. März.

Hr. Th. Schlösing gieht fernere Zahlenresultate über den Ammoniakaustausch zwischen Meerwasser und Luft, welche sehr geringe Mengen Ammoniak enthält (siehe die ersten Versuche, diese Ber. IX, p. 190).

0.03 Milligrm. NH^3 im Cubikm. Luft		0.015 Milligrm. NH^3 im Cubikm. Luft	
Temperatur.	NH^3 im Liter Wasser.	Temperatur.	NH^3 im Liter Wasser.
— 0.1°	7.37 Milligrm.	+ 0.2°	3.76 Milligrm.
+ 1.1°	7.17 -	6.6°	2.69 -
+ 6.0°	5.46 -	9.0°	1.63 -
+ 11.8°	2.45 -	14.8°	0.96 -
+ 15.4°	1.69 -	19.6°	0.56 -
+ 23.4°	0.81 -		

Sonderbarer Weise folgt bei der grossen Verdünnnng die Menge des absorbirten Ammoniaks dem Dalton'schen Gesetze, welches hei etwas grösserem Ammoniakgehalte (0.25 — 1.0 Milligrm. per Cubikmeter) keine Anwendung finden konnte. Es besteht daher für jede Temperatur ein bestimmtes Verhältniss zwischen der Ammoniakmenge in Lnft nnd Wasser; die folgende Tahelle enthält diese Verhältnisse bezogen auf den Cuhikmeter Luft nnd die Ammoniakmenge im Liter Wasser.

Temperatur	Verhältniss	Temperatur	Verhältniss	Temperatur	Verhältniss
0°	0.0040	10°	0.0095	19°	0.0242
1	0.0041	11	0.0108	20	0.0263
2	0.0042	12	0.0122	21	0.0284
3	0.0044	13	0.0136	22	0.0310
4	0.0046	14	0.0151	23	0.0339
5	0.0050	15	0.0166	24	0.0368
6	0.0055	16	0.0184	25	0.0398
7	0.0063	17	0.0202	26	0.0438
8	0.0072	18	0.0222		
9	0.0083				

Mit Hülfe dieser Tabelle ist es nnn leicht, die wichtigsten Aufgaben über den Ammoniakaustausch zwischen der Luft und dem Regen, dem Nebel, dem Meere etc. zu lösen.

Aus dem geringen Werth vorstehender Zahlen ersieht man, wie sehr man irrt, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, annimmt,

dass das Ammoniak einer Wolke sich fast vollständig in dem daraus entströmenden Regen condensirt.

Hr. Lorin berichtet über die Zersetzung der Oxalsäure und der Ameisensäure. Entwässerte Oxalsäure zerlegt sich bei höherer Temperatur glatt in Kohlensäure, Kohlenoxyd (gleiche Volumen) und Wasser. Bei Gegenwart von concentrirter Ameisensäure findet die Zersetzung schon bei 105° statt und wird alsdann nicht nur die Oxalsäure gespalten, sondern die Ameisensäure zerfällt ebenfalls, so dass sich ein Ueberschuss von Kohlenoxyd entwickelt.

Kalium- oder Natriumbiformiat zerlegt sich bei 135—150° unter Entbindung von reinem Kohlenoxyd, wässeriger Ameisensäure und Hinterlassung des neutralen Salzes.

Bringt man Kalium- oder Natriumacetat mit concentrirter Ameisensäure zusammen, so beobachtet man eine ziemlich beträchtliche Temperaturerhöhung; erhitzt man gegen 150°, so entwickelt sich reines Kohlenoxyd und es destillirt gleichzeitig verdünnte Ameisensäure und Essigsäure über.

Endlich beschreibt Hr. Lorin ein Verfahren zur Bereitung concentrirter Ameisensäure durch Zersetzung des Natriumformiates durch Oxalsäure; beide Substanzen werden gut getrocknet und gepulvert und im Wasserbade erhitzt; es entwickelt sich im Anfange etwas Kohlenoxyd, man erhält jedoch fast die theoretische Menge (99 pCt.) Ameisensäure.

Akademie, Sitzung vom 3. April.

Die HH. A. Riche und Ch Bardy beschreiben ein Verfahren zur Auffindung des Aethylalkohols in Mischungen und besonders im Holzgeist. Dasselbe beruht auf der Ueberführung des Alkohols in Aldehyd durch Uebermangansäure und Nachweisung des Aldehyds durch Fuchsin. Bekanntlich färbt Aldehyd die Fuchsinlösungen violett; die Färbung ist gegen schweflige Säure beständig, welche das Fuchsin leicht entfärbt. Methylal und Acetal wirken ähnlich wie Aldehyd.

Der fragliche Holzgeist wird zuerst einige Augenblicke mit etwas Schwefelsäure erhitzt, um gewisse Substanzen zu zerstören, welche Fuchsin ebenfalls violett färben, sodann mit Wasser versetzt und destillirt. Zu dem Destillate setzt man Schwefelsäure und Kaliumpermanganat, sodann Natriumhyposulfit und endlich eine verdünnte Fuchsinlösung. Die Flüssigkeit färbt sich violett, wenn der angewandte Holzgeist Aethylalkohol enthält, während sie bei Abwesenheit dieses Körpers eine gelbe Farbe annimmt. Die Verfasser beschreiben genau die anzuwendenden Proportionen und die Vorsichtsmaassregeln, welche man in den verschiedenen Fällen beobachten muss, um ein sicheres Resultat zu erzielen.

Die Wissenschaft hat schon wieder einen schweren Verlust erlitten; am 31. März verschied Balard in seinem 74. Lebensjahre. Schon vor 2 Jahren wurde er vom Schlage befallen und seit dieser Zeit hat er sich nie ganz wieder erholt; er fühlte sich jedoch noch stark genug, um im vergangenen Herbste eine längere Reise zu unternehmen und das Leiden, dem er erliegen sollte, war von kurzer Dauer.

Trotz seines hohen Alters entwickelte Balard eine unermüdliche Thätigkeit und nahm an den Errungenschaften unserer Wissenschaft einen lebhaften Antheil. Von unendlicher Güte und grossem Wohlwollen, war er immer bereit jüngeren Chemikern mit Rath und That beizustehen.

Der Name Balard ist mit unauslöschlichen Zügen in das Buch der Wissenschaft eingeschrieben, und auch im Kreise seiner Freunde und Bekannten wird er noch lange fortleben.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. April.

Hr. Ch. Gundelach theilt der Gesellschaft die ersten Resultate einer Untersuchung des Isoxylols mit; er hat den Kohlenwasserstoff in vollkommener Reinheit durch unvollkommne Oxydation des Xylols aus Steinkohlentheer dargestellt, und zunächst das Isotolylchlorid und den Isotolylaldehyd in den Kreis seiner Untersuchung gezogen; beide Körper sind schon bekannt, jedoch in unreinem Zustande, da sie aus rohem Steinkohlentheerxylol bereitet wurden.

Das Isotolylchlorid

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2Cl \end{cases}$$

bildet sich beim Einleiten von Chlor in Isoxyloldampf; es stellt eine farblose, bei 195° siedende Flüssigkeit dar, die bei 0° die Dichte 1.079 und bei 20° die Dichte 1.069 besitzt. Durch Kochen mit Bleinitrat und Wasser wird sie in Isotolylaldehyd

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases}$$

übergeführt. Derselbe bildet eine farblose, gegen 197° siedende Flüssigkeit, von starkem Bittermandelölgeruch.

Bei der Oxydation liefert er zuerst Isotoluylsäure und später Isophtalsäure.

Hr. Gundelach hat ferner das Studium der Sulfosäuren und gechlorten Sulfosäuren begonnen und wird versuchen die letzteren in die entsprechenden zweiatomigen Phenole zu verwandeln; es wird ihm vielleicht gelingen, auf diesem Wege zu der Synthese des β-Orcins zu gelangen.

Hr. Grimaux zeigt der Gesellschaft an, dass Hr. Reboul aus dem normalen Propylenbromid $CH_2Br - CH_2 - CH_2Br$ durch Behandeln mit Cyankalium und nachherigem Verseifen des Dicyanids, die normale Pyroweinsäure

$$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$$

dargestellt hat.

Hr. Guyard macht eine Mittheilung über Vanadiumverbindungen, worüber ich später berichten werde.

Hr. Suilliot zeigt einen einfachen Apparat zur Bestimmung der käuflichen Essigsäure vor; derselbe beruht auf der Zersetzung reinen Natriumbicarbonats durch eine bekannte Menge Essig und Messen der entbundenen Kohlensäure.

Hr. A. Rosenstiehl legt der Gesellschaft eine längere Abhandlung über die Bildung des Anilinschwarz vor. Er erinnert zuerst an seine Arbeit aus dem Jahre 1865 über denselben Gegenstand, wodurch er zeigte, 1) dass das Kupferchlorid bei der Bildung des Anilinschwarzes nicht als Oxydationsmittel wirkt; 2) dass man Anilinschwarz ohne Kupfer durch die Einwirkung von Ozon oder Chlor auf Anilinchlorhydrat erhalten kann; und 3) dass bei Anwendung eines Chlorats die Gegenwart des Kupfers nothwendig ist, es bildet sich Kupferchlorat, welches sich schon bei niedriger Temperatur zersetzt und desshalb auf Anilinchlorhydrat rascher als die anderen Chlorate einwirkt.

Die Entstehung des Anilinschwarz wäre demnach der oxydirenden Wirkung der Zersetzungsprodukte des Kupferchlorates (Chlor, unterchlorige Säure, chlorige Säure, Chloroxyd) zuzuschreiben und in der That geht aus den neuen Versuchen des Hrn. Rosenstiehl hervor, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur jedesmal Anilinschwarz bildet, wenn ein Anilinsalz der Einwirkung wasserstoffziehender Körper (Ozon, Chlor und Chloroxyde) ausgesetzt wird. Die bei der Anilinschwarzbereitung angewandten Mischungen, welche ein Chlorat und ein Salz eines der wirksamen Metalle (Kupfer, Vanadium) enthalten, sind bequeme Mittel um stellenweise und langsam die obengenannten Chlorverbindungen zu erzeugen.

Hr. Caventou verliest eine Notiz des Hrn. L. Henry über die Natur des durch Addition von unterchloriger Säure an Propylen gebildeten Propylenchlorhydrins.

Hr. Henry hält die Formel, welche er diesem Chlorhydrin gegeben, aufrecht (siehe diese Berichte VII, S. 1789, und die Arbeit von Markownikoff VIII, S. 1468).

Die Bildung der α-Chlorpropionsäure bei der Oxydation lässt keine andere Formel zu, und Hr. Henry zeigt ausserdem, dass das isomere Chlorhydrin, welches nach Oppenheim beim Behandeln des

Allylchlorids mit Schwefelsäure entsteht und dem mit Bestimmtheit die Formel $CH_3 \cdots CH.OH \cdots CH_2Cl$ zukommt, bei der Oxydation zerfällt.

In meiner vorletzten Correspondenz wurde der Schmelzpunkt des Tetraphenylharnstoffs irrthümlich zu 125° angegeben; dieser Körper schmilzt bei 178—180°.

Die HH. Willm und Girard werden ihre Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht weiter fortsetzen.

---

178. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2270. A. M. Clark, London. (La Société Universelle de Fabrication de Produits propres à l'Eclairage et au Chauffage, Paris.) „Gasfabrikation."

Datirt 30. Juni 1874.

Getrockneter Torf wird mit einer heissen Mischung von Naphtalin und 5 bis 25 pCt. Petroleum getränkt und so der Destillation unterworfen. Man erhält 13,000 bis 14,000 Kubikfuss Gas und 5 bis 6 Centner Torfcoaks aus der Tonne so zubereiteten Materials.

2272. W. Beatson, Rotherham, Grafschaft York, Engl. „Verbesserungen in der Herstellung von Alaun."

Datirt 30. Juni 1874.

Ein Gemenge von Kochsalz und Thon wird mit überschüssiger Schwefelsäure bis zur Calcination erhitzt und das saure Produkt wird unter weiterem Zusatz von Thon in Wasser gekocht. Der zu verwendende Thon wird in aufrechte Schachtöfen, mit Kohlenschichten abwechselnd, gefüllt und so gebrannt, nicht, wie üblich, in Flammenöfen.

Der des Aluminiumoxydes beraubte Rückstand wird zu Wasserglas verarbeitet.

2347. E. G. P. Thomas, Brentford bei London. (C. A. Girard, Paris.) „Blauer Farbstoff."

Datirt 4. Juli 1874.

Die Grundlage des patentirten Farbstoffes bilden die tertiären Monamine Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin, welche entweder einzeln oder als Gemenge zur Verwendung kommen können. Man erhitzt 1 Theil Base mit 2 Theilen Oxalsäure 10 bis 15 Stunden lang auf 110 bis 115° (obgleich Steigerung der Temperatur bis auf 130° ohne Nachtheil ist), und trennt den entstandenen Farbstoff von den unverändert gebliebenen Rohmaterialien. Das Produkt wird zu diesem Zwecke erst mit Wasser ausgewaschen, um Oxalsäure fortzuschaffen, nachher mit verdünntem Alkohol oder auch mit Petroleum, das die Amine fortnimmt, während der blaue Farbkörper in selben ganz unlöslich ist.

Eine andere Methode der Reinigung besteht im Vermengen des rohen Produktes mit concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser und Filtriren durch Sand; nach zwei- oder dreimaliger Wiederholung dieses Verfahrens sind alle überschüssigen Basen entfernt.

Das schliesslich mit heissem Wasser gewaschene Pulver wird getrocknet und, behufs Ueberführung in den löslichen Zustand, mehrere Stunden lang mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 50 bis 110° erhitzt.

Zur Gewinnung der so entstehenden Sulfosäureverbindungen wird auch ein directer Process vorgeschlagen. Er besteht im Erhitzen von 1—2 Base mit

1—2 concentrirter Schwefelsäure (66° B.) und 2 Oxalsäure ungefähr 24 Stunden lang auf 125—135°. Die blau und syrupdick gewordene Masse wird mit Wasser verdünnt, und erst mit Ammoniak, dann mit Kalk oder Baryt behandelt; die Kalkverbindung des Farbkörpers trennt sich, in Folge ungleichen Löslichkeitsgrades, von den Kalkverbindungen der Monamine, und wird mittelst schwefelsauren Ammoniaks in das entsprechende Ammonsalz übergeführt.

Zur Bereitung der angeführten Basen wird das Erhitzen von 100 Kilo Diphenylamin mit 68 Kilo Salzsäure von 1.17 spec. Gew. und bezüglich 24 Kilo reinem Holzgeist, oder 30—32 Kilo Weingeist, oder 56 Kilo Amylalkohol 12—15 Stunden lang auf 250—280° unter Druck von 10—12 Atmosphären vorgeschrieben.

2451. W. E. Newton, London. (R. A. Chesebrough, New-York.) „Antiseptischer Dünger."

Datirt 13. Juli 1874.

Variable Mengen von Knochenkohle und Petroleum. Das Patentmittel soll zumal gegen die Phylloxera wirksam sein.

2532. W. Whitthread, Liverpool. „Reinigung von Zuckersäften."

Datirt 20. Juli 1874.

Der Saft wird mit Kalkmilch erhitzt, der Mischung setzt man Dicalciumphosphat, das in wässeriger Lösung von Monocalciumphosphat gelöst worden ist, zu, und trägt schliesslich Thier- oder Pflanzenkohle ein.

Die Phosphatlösung wird ferner zur Wiederbelebung gereinigter Kohle vorgeschlagen.

2555. A. M. Clark, London. (A. Leydet, Marseille.) „Ueberzug-Composition für Dampfleitungsröhren."

Datirt 21. Juli 1874.

Auf 100 Theile nimmt man

Töpferthon	41
Sand oder pulverisirte Schlacke	41
Thierhaare	3
Ruthenzweige	5
Sägemehl	3
Pulverisirte Holzkohle	5
Glycerin, 30° Stärke	2

1621. J. Gamgee und R. A. Purkis, London. „Künstliche Darstellung von Eis."

Datirt 27. Juli 1874.

In den meisten Apparaten zur Erzeugung von Kälte wird Kochsalzlösung als Kälteträger verwandt. Die Patentinhaber ersetzen diese Lösung durch ein Gemisch von Glycerin und Wasser; eine solche Mischung ist ohne nachtheiligen Einfluss auf die eisernen Röhren, in denen sie circulirt. Eine Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser ist bei — 18° noch flüssig.

2639. J. H. Johnson, London. (H. Grüneberg und J. Vorster, Kalk, Deutschl.) „Sodafabrikation."

Datirt 28. Juli 1874.

Kochsalz und Thonerde werden zu einem Brei angemacht, die Masse wird getrocknet, in kleine Stücke gebrochen und mit bis auf Rothgluth erhitztem Dampf behandelt. Es entweicht Salzsäure und Natronaluminat bleibt zurück. Letzteres wird durch Auslaugen von den Beimengungen befreit und entweder mittelst Kohlensäure oder Aetzkalk zersetzt, je nachdem man Soda oder Aetznatron gewinnen will.

Statt der Thonerde mag auch Eisenoxyd oder sonst ein Metalloxyd gebraucht werden. Soll Aetzkali oder Pottasche dargestellt werden, so ersetzt man das Kochsalz durch Chlorkalium.

2642. H. W. C. Tweddle, New-York. „Gewinnung von Paraffin."

Datirt 29. Juli 1874.

Das Wesentliche in der hier patentirten Verfahrungsart ist, dass die Destillation der rohen Oele bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt wird, einer der hierdurch erreichten Vortheile ist eine grössere Ausbeute an festem Paraffin.

2708. J. C. Haddan, London. (Cordurie und Anthony, Toulouse, Frankr.) „Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen."

Datirt 5. August 1874.

Die Reduction von Carbonaten, Oxyden und Sulfiden wird durch Wasserstoffgas und Kohlenoxyd bewerkstelligt. Die Reductionsmittel bereitet man mittelst Durchleiten von überhitztem Wasserdampf durch mit glühenden Kohlen gefüllte Röhren, derart, dass alle entstehende Kohlensäure in Oxyd überführt würde. Die in den verschiedenen Fällen statthabenden Reactionen symbolisirt Patentinhaber durch die folgenden Gleichungen:

$$MS + H_2 = M + H_2S$$

$$MS + CO + O_3 = M + CO_2 + SO_2$$ (der Sauerstoff wird von der atmosphärischen Luft genommen)

$$MO + H_2 = M + H_2O$$

$$MO + CO = M + CO_2$$

$$MCO_3 + H_2 = M + H_2O + CO_2$$

$$MCO_3 + CO = M + 2CO_2.$$

2713. J. H. Johnson, London. (L. Marot, Paris.) „Reinigung von Zuckersäften."

Datirt 5. August 1874. P. P.

Zusatz von Kalk und Ammoniaklösung zur kochenden Lösung und nachher übliche Verarbeitung. Auf 1000 Theile Rübenzuckersaft nehme man 2—3 Theile Ammoniaklösung von 22° Stärke, und 3—4 Theile Kalk.

2736. G. Griot und L. Polito, Paris. „Wasserdichte Composition für Gewebe."

Datirt 7. August 1874.

Die zu behandelnden Stoffe werden in einer Lösung von Alaun, Bleiacetat und Salmiak in Wasser, welcher Lösung ein Auszug von *Fucus crispus* zugesetzt wird, weichen gelassen und sodann getrocknet.

2749. C. J. T. Hanssen, Kopenhagen. „Heizmaterial."

Datirt 8. August 1874.

Ein Gemenge von Kohlensäure mit Wasserstoff, oder einem Wasserstoff enthaltenden (frei oder verbunden?) Gase soll höhere Hitzegrade bei der Verbrennung erzeugen als Wasserstoff oder eines der letztern Gase für sich allein verbrannt.

2780. B. S. Cohen, London. „Künstliches Elfenbein."

Datirt 12. August 1874.

Elfenbeinstaub wird mit Wasser zu einem Gelée gekocht und dem Produkte etwas Schellack in Weingeist und Zinkweiss zugesetzt. Auf 1 Pfund Elfenbeinstaub werden 1 Unze Schellack und ebensoviel Zinkweiss genommen. Die breiige Masse wird in Formen gegossen, an der Luft trocknen gelassen und dann hydraulischem Drucke ausgesetzt. Das fertige Material lässt sich vortrefflich schneiden, sägen und auf der Drehbank behandeln.

2783. F. B. A. R. de la Bastie, Paris. „Temperiren von Glas."
Datirt 12. August 1874.

Gegenstand des Patentes ist die Construction von Temperiröfen, die das Oelbad, in welches das bis beinahe zum Weichwerden erhitzte Glas getaucht wird, enthalten.

2795. J. H. Johnson, London. Wolcott und Wood, Washington, V. St.) „Heizmaterial."
Datirt 13. August 1874.

Wie in oben angeführter Pat. Spec. 2749/1874, ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff, nur werden hier beide Gase in reinem Zustande in Benutzung genommen.

2798. J. Y. Betts, Coventry, Engl. „Verhütung von Kesselsteinbildung."
Datirt 13. August 1874.

Man ermittelt den Gehalt an erdigen Carbonaten des Speisewassers und setzt dann soviel Salzsäure zu als erforderlich, um selbe in Chloride zu verwandeln, die für sich allein keine Kruste liefern, aber bei Gegenwart von Sulfaten, der aus diesen entstehende Ablagerung sich heimengen und selbe brüchig machen.

2807. A. F. de Hemptinne, Molenbeek bei Brüssel. „Schwefelsäure-Fabrikation."
Datirt 14. August 1874.

Beschreibt Verbesserungen im mechanischen Theile des Bleikammerprocesses.

2841. F. de Lalande, Paris. „Darstellung von Alizarinfarben."
Datirt 18. August 1874.

Es handelt sich hier im Wesentlichen um die Gewinnung von Purpurin aus Alizarin und es werden hierzu die folgenden Oxydationsmethoden vorgeschlagen:

1) 100 Theile Alizarin werden mit 50—100 Theilen trockner Arsensäure und 800—1000 Theilen Schwefelsäure von 66° B. so lange auf 120—150° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Aetznatronlösung eine hochrothe Färbung giebt, worauf man die flüssige Masse mit dem 20—30 fachen Volumen Wasser verdünnt, einige Zeit weiter erhitzt, und dann filtrirt. Der zurückgebliebene Rückstand kann nach dem Waschen sogleich zu Färbezwecken verwendet werden.

2) Die Arsensäure mag durch eine gleiche Menge Antimonsäure ersetzt werden in diesem Falle muss die Temperatur auf 200—220° C. erhöht werden. Im Uebrigen wird wie oben verfahren.

3) Als Oxydationsmittel dient Manganperoxyd. Man kann die Oxydation hier auch ohne Anwendung von Wärme zu Stande bringen.

4) An Stelle der Arsensäure nimmt man die gleiche Menge Zinnsäure und erhitzt wie im ersten Falle auf 120—150° C.

5) Das getrocknete und gepulverte Alizarin wird in kleinen Portionen in etwa die zehnfache Menge rauchender, mit Kältemischung umgebener Salpetersäure eingetragen und die ganze Messe in kaltes Wasser geschüttet. Das entstehende Präcipitat wird gesammelt, gewaschen und technisch verwendet.

6) Das in Wasser, kalt oder heiss, suspendirte Alizarin wird mit dem gleichen, oder zweifachen Gewichte Kalibichromat oder Bleioxyd, Kupfernitrat, Quecksilbernitrat, Eisenchloridlösung von 50° B. oder endlich Eisensulfat behandelt. Es ist hier zuweilen nothwendig die Temperatur auf 150—250° zu erhöhen.

7) 100—200 Theile Alizarinbrei (10 pCt. trockenes Alizarin enthaltend) werden mit 10 Kupfersulfat, 2 Kalichlorat und 100—200 Theilen Kieselsand vermengt und diesen Brei erwärmt man mehrere Tage lang unter fortgesetztem Umrühren auf

30—60° C. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, um lösliche Beimengungen zu entfernen, und sodann mittelst Aetznatron ausgezogen, aus welchem Auszuge man den Farbstoff durch irgend eine Säure niederschlägt.

2883. Obrist G. G. du Luna Byron, New-York. „Raffiniren des Roheisens.

Datirt 22. August 1874. P. P.

Zur Fortschaffung des Phosphors und des Schwefels wird vorgeschlagen, dem Roheisen Soda, Kupfererz, Zinn, Zink und Mangan, und, wenn es sich um Erzeugung eines härtern Materials handelt, auch Antimon zuzusetzen. Die Mengenverhältnisse sind:

Roheisen	100	Gewichtstheile
Soda	1	-
Kupfererz	1	-
Zinn	½	-
Zink	5	-
Mangan	¼	-

2884. F. Wirth, Frankfurt a. Main. (Dr. W. Reissig, Darmstadt.) „Desinficirungs - Kerzen und Räucher - Pastillen.“

Datirt 22. August 1874.

Dem Kerzenmateriale wird 2—20 pCt. Schwefel oder ein organisches Sufid beigemengt, wodurch in der Verbrennung schweflige Säure entsteht. Für Räucher-Pastillen nimmt man ein Gemenge von Schwefel, Schwefelkies, Kohle, Harz, Manganperoxyd und Gummi, macht dies Gemenge mit Wasser zu einem Breie an, formt zu Pastillen und trocknet.

2939. W. E. Newton, London. (Dr. R. Mitscherlich, Darmstadt.) „Behandlung von Holzfasern.“

Datirt 27. August 1874.

Klein geschnittenes Holz wird in einem kupfernen oder mit Kupfer oder Zinn gefütterten eisernen Kessel, der im Stande ist einen Druck von drei Atmosphären zu ertragen, mit einer wässrigen Lösung von schwefligsaurem Kalk, welcher etwas Gyps und nachher Salzsäure zugesetzt worden, einige Stunden lang auf 110° C. erhitzt. Das so zubereitete Holz wird zwischen Walzen zerquetscht und wie üblich zu Papierbrei verarbeitet.

2984. W. A. Lyttle, Hammersmith bei London. „Gewinnung von Roheisen.“

Datirt 1. September 1874.

Das Eigenthümliche des Verfahrens ist das Vermengen des gerösteten und pulverisirten Erzes mit Kohlenstaub (etwas mehr als theoretisch erforderlich um dem Erze den Sauerstoff zu entreissen) und ein wenig Lehm und Kalk und das Formen des Gemenges zu ziegelartigen Blöcken, die man nach lufttrocknen in Schachtöfen erhitzt. Das schwammartige Metall kann durch Waschen oder Sieben von den erdigen Beimengungen befreit werden.

3003. A. Mc. Dougall, Manchester und London. „Darstellung von Glaubersalz.“

Datirt 2. September 1874. P. P.

Mechanische Verbesserung des Hargreaves-Robinson-Processes. Das der Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzte Salz wird durch Rührer in steter Bewegung erhalten.

3005. W. Hunt, Castleford bei Normanton, Engl. „Darstellung von Glaubersalz."

Datirt 2. September 1874.

Gleichfalls blosse Abänderung im mechanischen Theile des Hargreaves-Robinson-Verfahrens.

3007. T. Deane, Hammersmith bei London. „Künstlicher Marmor."

Datirt 2. September 1874. P. P.

80	Theile	Bleioxyd
10	-	Sand
50	-	Potasche (rohe)
20	-	Salpeter
15	-	Borax
2	-	Weisser Arsenik
20	-	Kryolit

werden im Graphittiegel zusammengeschmolzen, und die flüssige Masse wird zu Platten u. s. w. geformt.

3008. W. C. A. Roettger, Brüssel. „Künstlicher Marmor."

Datirt 2. September 1874.

Das Grundmaterial ist der durch Brennen von Doppelspath erhaltene Kalk, der mit dünner Wasserglaslösung getränkt und so gebrannt wird. Anstatt Wasserglas mag man Alaun oder gewisse Sulfate nehmen; in diesem Falle behandelt man das Produkt mit Lösung von Wasserstoffhinoxyd, um es zu härten. Die so vorbereitete Masse wird gepulvert und, je nach der Farbe die man wünscht, mit einem Metalloxyde und Wasser zu einem Breie angemacht. Die fernere Verarbeitung ist ohne specielle Beschreibung verständlich.

3084. J. Hartley, Ormskirk, Grafschaft Lancaster, Engl. „Kitt für Glas und Metall."

Datirt 8. September 1874.

Der vom Patentinhaber „Glasnne" genannte Kitt besteht aus einer dicken, schon in mässiger Wärme fest werdenden Lösung von Asphalt in Theeröl, welcher etwas Glycerin und fein pulverisirter Mennig zugesetzt werden.

3087. J. P. Wilkes und A. Aunier, London. „Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Erzen."

Datirt 9. September 1874.

Die Erze werden mit Wasserdampf behandelt und den entstandenen Schwefelwasserstoff leitet man auf zwei Wegen nach einer und derselben Kammer; der eine Schwefelwasserstoffstrom langt als solcher in der Kammer an, der andere wird auf seinem Wege durch atmosphäriechen Sauerstoff und Erhitzen in Schwefligsäure übergeführt. Das Begegnen der beiden Gase veranlasst einen Niederschlag von Schwefel.

3242. J. Mactear, Glasgow. „Sodafabrikation."

Datirt 22. September 1874.

In der jetzt üblichen Art des Leblanc'schen Verfahrens nimmt man den kohlensauren Kalk in bedeutendem Ueberschusse. Es wird vorgeschlagen dies zu vermeiden, nur ein klein wenig mehr Kalk als die Theorie erfordert zu gebrauchen, und, wenn die Operation der Verwandlung des Glaubersalzes in Soda nahezu vollbracht ist, der geschmolzenen Masse etwa 10 pCt. Aetzkalk zuzusetzen.

3309. A. Sézille, Levallois-Perret, Frankr. „Schälen von Getreidekörnern."

Datirt 26. September 1874.

Das Getreide wird 10—15 Minnten lang mit etwa einem Zehntel seines Gewichtes Schwefelsäure von 66° B. in Berührung gelassen, dann in ein grosses Volum Wasser eingetragen, und hier längere Zeit umgerührt. Wenn die äussere Hülle abgefallen ist, entfernt man die weisse Masse, wäscht sie sorgfältig und weicht sie dann zwei Stunden lang in weichem Wasser von etwa 20° C. Temperatur. So aubereitet lässt man sie duch Walzen passiren, worauf sie unmittelbar zur Brodbereitnng fertig ist.

3323. F. Wirth, Frankfurt a. M. (C. Grünzweig, Esslingen.) „Oelfarbe."

Datirt 28. September 1874.

Terra nmbracea	10	Theile
- ocbra	5	-
Mininm rubr. angl.	10	-
Ultramarin	5	-
Zinc. oxyd. alb.	5	-
Cerussa alba cbem. pura	25	-
Graphit	10	-
Mang. oxyd. nat.	5	-
Oleum lini coct.	25	-

Zum Verdünnen dieser für Holz, Metall und Stein brauchbaren Anstrichfarbe darf nur guter Firniss genommen werden.

3332. C. H. Gill und G. Martineau, London. „Reinigung von Zuckersäften."

Datirt 29. September 1874.

Es ist üblich zur Entfernung von Eisen aus Zuckersäften Tannin zu verwenden. Um hierdurch eingeführtes (überschüssig) Tannin fortzuschaffen, behandeln Patentinhaber den Syrup mit Thonerde.

3333. C. H. Gill und F. N. G. Gill, London. „Reinigung von Zuckersäften."

Datirt 29. September 1874.

Es handelt sich hier um die Entfernung der Kalisalze und wird dies bewerkstelligt durch Zusatz von Oxalsäure in solcher Menge, dass Oxalat, Binoxalat und Quadroxalat von Kali, oder eine Mischung dieser Salze entsteht. Ueberschuss der Säure wird durch Kreide neutralisirt.

[Vergl. hiermit Pat. Spec. 652/1874. Diese Berichte VIII, 1367. Anm. des Ber.]

3343. W. Whitthread, Liverpool. „Wiederbelebung in der Zuckerraffination benutzter Thierkohle.

Datirt 30. September 1874.

Die Kohle wird erst mit Wasser ausgewaschen, dann mit dünner Aetznatronlösung, hierauf mit Schweflig- oder Kohlensäure enthaltendem Wasser, und schliesslich imprägnirt mit einer Lösung von Dicalciumphosphat in Schwefligsäurewasser [1]).

3396. A. Browne, London. (Compagnie de Terre Noire, La Voulte et Bessuges, Frankr.) „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 5. October 1874.

Verbesserung früherer Pat. Spec., namentlich von 1574/1873 [2]) und 422/1874 [3]).

---

[1]) Siehe oben Pat. Spec. 2532 1874.

[2]) Diese Ber. VIII, 175.

[3]) Diese Ber. VIII, 1365.

3417. T. Scott, Cork, Irl. „Schwefelsäurefabrikation."
Datirt 6. Oktober 1874.

Verbesserungen im mechanischen Theile des Bleikammerprocesses, die hauptsächlich auf Ersparung des Salpeters zielen.

3472. General Scott, Ealing bei London. „Gewinnung des Ammoniaks aus Gaswässern und Cloakenflüssigkeiten."
Datirt 9. October 1874.

Man behandelt die Flüssigkeiten mit phosphorsaurer Magnesia und digerirt den Absatz mit etwas Salzsäure. Es geht Salmiak in Lösung und Magnesiaphosphat, zu abermaliger Benutzung bereit, bleibt zurück.

3483. J. Townsend, Glasgow. „Darstellung von Chlor."
Datirt 10. October 1874.

Gasförmige Salzsäure gemengt mit atmosphärischer Luft wird über eine aus gleichen Theilen Braunstein und Magnesia bestehende Mischung bei etwa 92—150° C. geleitet. Die Temperatur mag übrigens bis auf 315° C. erhöht werden. Es wird auch statt erwähnter Mischung die Anwendung von Magnesia-Permanganat vorgeschlagen.

Einem andern Verfahren zufolge tränkt man Ziegelstücke mit Lösung von Mangan- und Magnesiachlorid, und lässt über selbe das Gasgemenge passiren.

3551. F. J. King, London. „Behandlung armer Erze."
Datirt 15. October 1874.

Erze von sehr geringem Metallgehalte, wie z. B. gewisse Kupfercarbonat einschliessende Gangsteine, oder solche Pyrite, die Spuren von Silber enthalten, werden in einer Kochsalzlösung den, am besten von Coaks herrührenden, Verbrennungsgasen ausgesetzt. Die Metalle gehen in Lösung und können aus selber auf eine der üblichen Weisen abgeschieden werden.

3609. S. H. Emmens, London. „Behandlung von Erzen."
Datirt 20. October 1874.

Das Verfahren besteht, wie das übliche, aus drei Stadien, dem Rösten, Auslaugen, Niederschlagen, die in Vorschlag gebrachten Reagentien sind neu. Man setzt dem zu röstenden Erze so viel Fluorspath zu als erforderlich, das Metall des Erzes in das Fluorid zu verwandeln, und, wenn das Erz keinen Schwefel enthält, Schwefel oder ein Sulfid, um den Spath zu zersetzen. Das so geröstete Erz wird in eine Lösung von Kochsalz oder Salpeter oder einem Gemenge beider gebracht, und diesem Bade setzt man Schwefelsäure zu. Die nun in Lösung befindlichen Metalle isolirt man durch successive Behandlung der Flüssigkeit mit Eisenvitriol, Kupfer, Zink, Eisen und schliesslich einem Alkali.

3613. F. A. Paget, London und Wien. (J. A. Bérenger und J. Stingl, Wien.) „Reinigung von Fabrik-Abflusswässern."
Datirt 20. October 1874.

Man setzt dem Wasser eine Lösung eisenhaltiger Thonerde in Salzsäure, nachher Kalkmilch zu, lässt absetzen und zieht ab. Die Mengenverhältnisse müssen für die einzelnen Fälle speciell bestimmt werden.

3665. T. A. Freeston, G. Ellinor und J. Harrison, London. „Raffiniren von Roheisen."
Datirt 24. October 1874.

(Es ist schwer aus dieser Specification ausfindig zu machen, worauf es denn wirklich abgesehen ist. Einige der zum Eliminiren des Phosphors und Schwefels in Vorschlag gebrachten Reagentien, wie Aetzammoniak, Methyl- und Aethylalkohol, Strontiumnitrat, dürften, von sonstigen Gründen abgesehen, doch etwas zu kostspielig sein. Anm. des Ber.)

3715. **P. Lombardon**, London. „Seifenbereitung."
Datirt 27. October 1874.

Das hier vorgeschlagene Verfahren bezweckt das Glycerin der Seifenmasse einzuverleiben. Das Fett, Oel u. s. w. wird mit einer aus 200 Theilen Soda und 100 gelöschtem Kalk zu 25° B. stark angemachten Lauge nach und nach zum Kochen erhitzt. Wenn die Verseifung vollendet ist, setzt man Salzwasser zu, kocht auf, lässt absetzen, zieht ab, giesst reines weiches Wasser auf die zurückgebliebene Seife, mengt dann derselben 5 pCt. Alaun und ebenso viel Potasche zu, kocht wieder, und beschliesst die Operation wie üblich.

3751. **G. Mackay**, Edinburg. „Reinigung von Fabrik-Abflusswässern."
Datirt 30. October 1874.

(Siehe obenangeführte Pat. Spec. 3613/1874.)

3757. **M. Ziegler**, London. „Anilin für Druck- und Anstrichfarben."
Datirt 30. October 1874.

Die Anilinfarben werden in dem unter 1289/1874 [1]) patentirten Copalfirniss gelöst.

3780. **G. J. Snelus**, Workington, Grafschaft Cumberland, Engl. „Behandlung der Kupferpyrit-Mutterwässer."
Datirt 2. November 1874.

In die das chlorirte Erz enthaltende Flüssigkeit wird mittelst eines kräftigen Luftstromes feinvertheilter Eisenstaub eingeführt, während gleichzeitig die Flüssigkeit ununterbrochen agitirt wird. Die Menge des Eisens muss so regulirt werden, dass nur etwa 19 pCt. des Kupfers niedergeschlagen werden; man gewinnt in diesem Falle etwa 80 pCt. des gleichfalls in Lösung befindlichen Silbers.

Wurde zum Rösten des Erzes Kochsalz gebraucht, so enthält die Mutterlösung Glaubersalz. Man scheidet dieses, nach dem Niederschlagen des Kupfers, durch Eindampfen aus.

3781. **C. A. Faure** und **G. Trench**, London. „Sprengmittel."
Datirt 2. November 1874.

Gemenge von 1 Theil Holzkohle, 16 Barytnitrat und 1 Nitrocellulose mit etwas Wasser zu Brei angemacht und in Scheiben geformt und getrocknet.

3843. **R. M. Marchant**, London. „Leuchtgas-Fabrikation."
Datirt 7. November 1874.

Oel wird mit überhitztem Wasserdampf destillirt, und das erhaltene Gas durch leichtes Petroleum geleitet.

(Natur des „Oeles" wird nicht näher angegeben.)

3908. **G. W. Valentin**, London. „Darstellung von Berlinerblau aus Abfällen der Leuchtgasfabrikation."
Datirt 12. November 1874.

Eisenoxydhydrat, das zum Reinigen von Leuchtgas verwendet gewesen war, wird, nach Auswaschen mit Wasser, mit Magnesiacarbonat oder mit Kreide bei höherer Temperatur digerirt und die Masse mit Wasser ausgezogen. Der lichtgelbe, etwas alkalische Auszug enthält Ferrocyan-Kalk oder -Magnesia, und setzt auf Zugabe von etwas Säure und einem Eisensalze ein schönes Berlinerblau ab.

---

[1]) Diese Ber. VIII, 1869.

3909. C. O'Sullivan, Burton-on-Trent, Engl., und G. W. Valentin, London. „Saccharification von Stärkemehl."
Datirt 12. November 1874.

Die in der Behandlung von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure vor sich gehende Reaction wird nicht bis zur vollständigen Verwandlung der Stärke in Glucose getrieben, sondern unterbrochen, wenn die Flüssigkeit 1 Aequivalent Dextrin und 1 Aequivalent Maltose anthält. Dieser Punkt ist erreicht, wenn eine klarfiltrirte Probe der Lösung 171° rotirt. Man unterbricht nun die Reaction durch rasches Neutralisiren der freien Säure mittelst feinvertheilten Kalkes. Es wird absetzen gelassen, die klare Lösung abgezogen und bis zur Trockne im Vacuum eingedampft. Man erhält eine semi-krystallinische, von den Patentinhabern Dextrin-Maltose genannte Substanz, die alle jene Bestandtheile enthält, welche die Malzstärke im gewöhnlichen Maischprocesse an die Würze abgiebt.

Kann man die Lösung der Daxtrin-Maltose nicht gerade neutral machen, so lasse man sie lieber ein wenig sauer bleiben, und mache sie ja nicht alkalisch.

3934. J. W. Gray, London. (R. Cahne und L. Soulages, Toulouse, Frankr.) „Sprengmittel."
Datirt 14. November 1874.

Salpetrigsaures Kali, oder Natron, oder Kalk	50—64	Theile,
Schwefel	13—16	-
Ausgenützte Gerberlohe	14—16	-
Russ, Lampenschwärze u. dergl.	9—18	-
Eisenvitriol	4—5	-

Man erhitzt vorstehendes Gemisch mit einer entsprechenden Menge Wasser auf 110—120° C., lässt abkühlen, trocknet die festgewordene Masse und bringt sie in Form von Ziegeln u. s. w. Patentinhaber nennt dieses Sprengmittel Carboazotine.

3950. W. Garton, Southampton. „Saccharification von Stärkemehl."
Datirt 17. November 1874.

Bekanntlich hört die Umwandlungsreaction in der Behandlung von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure auf, sobald die Flüssigkeit eine Dichte von 1.07 — 1.08 erreicht, und man neutralisirt daher überschüssige Säure mittelst Kreide oder Kalkmilch. Es wird hier vorgeschlagen Rohr- oder Rübenzucker zuzusetzen, bis die Flüssigkeit eine Dichte von 1.2 bis 1.275 erreicht, da die Erfahrung gelehrt hat, dass in dieser Lösung Rohr- oder Rübenzucker durch Säure noch in Laevoglucose übergeführt wird. Die nachher noch bleibende Säure wird, wie bisher, durch Kreide abgestumpft, bezüglich entfernt.

4087. T. N. Palmer, Dalston bei London. (L. P. H. P. Balna, Rheims, Frankr.) „Bleichen von Wolle."
Datirt 28. November 1874.

Die zu bleichenden Artikel werden in mit Kohlen- und Schwefligsäure gesättigtes Wasser gelegt und in dieses Bad wird ein Strom von atmosphärischem Sauerstoff eingeblasen.

4172. Tessié du Motay, Lyons. „Schälen der Seide."
Datirt 4. December 1874. P. P.

Aetzbaryt wird an Stelle von Seife für das Entschälungsbad vorgeschlagen. Auf 100 Gewichtstheile Seide nimmt man 12 — 15 Baryt und erhält das Bad auf etwa 80°. Wird weisse Seide auf diese Weise behandelt, so gewinnt sie ein solch brillantes Weiss, dass eine nachherige Behandlung mit Schwefligsäure überflüssig ist; bei gelber Seide kann letzteres Reagens nicht wegbleiben.

4175. L. Mond, Northwich, Engl. „Sodafabrikation."
Datirt 4. December 1874.

Schlägt einige Verbesserungen im bekannten Ammoniakprocesse vor. Um ein reineres Produkt zu erhalten, wird der Salzsoole ein Gemenge von Soda und Aetzkalk — 80 Pfund Soda mit 20 Kalk auf 1000 Gallonen Soole — zugesetzt, absetzen gelassen und abgezogen. Um die zu gewinnende Soda von Eisen frei zu haben, leitet man in die ammoniakalische Soole die schwefelhaltigen Destillationsprodukte von Gaswässern.

4291. F. Wirth, Frankfurt am Main. (R. Hasenclever, Stolberg, Preussen.) „Chlorfabrikation."
Datirt 12. December 1874. P. P.

Das in der Deacon'schen Bereitungsart zur Verwendung kommende Gasgemisch wird vor dem Einleiten in die Zersetzungsöfen von der Schwefelsäure befreit. Die Entfernung dieser wird mittelst Kalk, Thonerde, Kochsalz u. dergl. bewerkstelligt.
[Vorstehendes ist das Ganze, nicht bloss ein Auszug, der Specification.
Anmerk. des Ber.]

4295. M. Bird, London. „Wasserdichtmachen von Leder."
Datirt 14. December 1874.

Das Leder wird auf etwa 82° C. erhitzt, in ein Bad von geschmolzenem Paraffin und Theer — 75 Theile des erstern auf 25 des letztern — getaucht und dann zwischen Walzen gepresst.
Zuweilen ist eine vorbereitende Behandlung mit Kochsalzlösung erforderlich.

4308. A. M. Clark, London. (F. Maxwell-Lyte, Paris.) „Synthetische Darstellung von Ammoniak."
Datirt 14. December 1874. P. P.

Ein Gemenge von Stickstoff mit Wasserstoff — 8 Raumtheile des erstern auf eines des letztern — wird unter Begleitung von Wasserdampf über eine oder mehrere der Triad- oder Pentadelemente geleitet. Diese beiden letztern sind in fein vertheiltem Zustande mit Kohle oder Asbest gemengt.

4340. D. Tallerman und W. Clarke, London. „Thierisches Bier."
Datirt 16. December 1874.

Fleischextract, Liebig'sches oder sonst ein anderes, wird in geeigneter Menge Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Hopfen gewürzt, mit Kohlensäure chargirt, absetzen lassen (da die Kohlensäure einen Niederschlag hervorbringt) und auf Flaschen gezogen.

4341. L. Mond, Northwich, Engl. „Sodafabrikation."
Datirt 16. December 1874.

Verbesserungen im mechanischen Theile des Ammoniakprozesses, die darauf ausgehen, dass die Salzsoole in einen feinen Schauer vertheilt wird.

4342. A. V. Newton, London. (A. Nobel, Paris.) „Fabrikation von Schwefelsäure."
Datirt 16. December 1874.

Das vorwiegend Eigenthümliche des Verfahrens ist die Einführung von concentrirter Salpetersäure in die Kammer und Zerstäuben derselben hier mittelst irgend eines der bekannten mechanischen Hülfsmittel.

[1]) Siehe oben Pat. Spec. 2783/1874.

4348. Dr. O. Braun, Berlin. „Entschweissen und Entfetten von Wolle."

Datirt 17. December 1874.

Die Wolle wird mit kaltem Wasser ausgezogen, gepresst, hierauf mit dünnem Weingeist behandelt und dann mit Aether ausgezogen. Man behandelt nun wieder mit Weingeist, um den Aether zu verdrängen, und hierauf mit Wasser, um den letzteren auszuwaschen.

Die verschiedenen Auszüge werden eingedampft, bezüglich abdestillirt.

4372. W. R. Lake, London. (C. Pieper, Dresden.) „Temperiren von Glas."

Datirt 18. December 1874.

[Das Oel im de la Bastie'schen Verfahren[1]) ist hier durch Paraffin, Glycerin, Schwefelsäure und andere Stoffe ersetzt. Patentinhaber giebt so behandeltem Glase den Namen Vulcanglas. Anm. d. Ber.]

4433. J. S. Sellon und R. Pinkney, London. „Farbstoffe für Druck- und Färberei."

Datirt 24. December 1874.

[Patentinhaber reserviren sich das Recht, Vanadiumverbindungen in der Färberei zu verwenden. Anm. der Ber.]

4448. T. Clark, Wilmslow, Grafsch. Chester, und E. Smith, Torquaw, Grafsch. Devon. „Gewinnung von Silber aus Kupferpyriten."

Datirt 26. December 1874.

Das chlorirte Erz wird mit kaltem Wasser ausgezogen, dann mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder mit Gaswässern behandelt, um das Chlorsilber in Lösung zu bringen, aus welcher Lösung das Silber auf galvanischem Wege niedergeschlagen wird. Das Erz wird hierauf mit heissem Wasser ausgezogen, dieser Auszug mit dem ersten vereinigt und das Kupfer hieraus in üblicher Weise ausgeschieden.

4458. H. Müller, Düsseldorf, Rheinpreussen. „Fabrikation von Soda und Sodabicarbonat."

Datirt 28. December 1874.

Verbesserungen im mechanischen Theile des Ammoniakverfahrens.

Berichtigungen.

Heft 5,	Seite 439,	Zeile 10 v. u.	lies: „grünbraunes"	statt „grünblaues".
- 6,	- 496,	- 23 v. o.	lies: „Uvitinsäure"	statt „Oxyuvitinsäure".
- 6,	- 498,	- 8 v. u.	lies „Grete"	statt „Graebe".
Heft 7,	- 577,	- 18 v. u.	lies: „weissem"	statt „nassem".
- 7,	- 577,	- 9 v. u.	lies: „Prismas"	statt „Spectrums".

Nächste Sitzung: Montag, 8. Mai.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 8. Mai 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. A. Affinger, Universitätslaboratorium;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. P. W. Hofmann (Firma: Saame & Co.), Ludwigshafen,

Dr. Carl Hänssermann, Augustinstrasse 40, Stnttgart,

Eugen Durrwell, Chemiker bei Hrn. Carrey in Saida, Provinz Oran, Algier,

Arnold Gradnaun, analytisches Laboratorinm des Polytechnicum in Zürich.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London künftigen Sonntag den 13. d. M. eröffnet werde. Namens des Lord-Präsidenten des englischen Erziehungsrathes beehre er sich, die Mitglieder der deutschen chemischen Gesellschaft, deren Collectiv-Ausstellung chemischer Präparate von der englischen Commission mit besonderem Danke entgegengenommen worden sei, zu der Eröffnungsfeier ergebenst einzuladen.

Der Vorsitzende bemerkt ferner:

Um die bewundernswürdige Sammlung wissenschaftlicher Apparate aller Art, welche von den verschiedensten Ländern nach South Kensington Museum gesendet worden sei und an welcher sich auch unser Vaterland in hervorragender Weise betheiligt habe, ihrem vollen Umfange nach im Interesse der Wissenschaft und der Aussteller zu verwerthen, habe die englische Commission beschlossen, kurz nach Eröffnung der Ausstellung eine Reihe von Besprechungen (*conferences*) zu veranstalten. Er sei ersucht worden, die Mitglieder der Gesellschaft im Namen der Commission zur Betheiligung an diesen Conferenzen freundlichst aufzufordern.

In diesen Besprechungen sollten die Methoden und die Ergebnisse der neueren experimentalen Forschung in den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft erörtert werden, wenn immer möglich veranschaulicht durch die ausgestellten Apparate selbst. Bereits hätten ver-

schiedene ausgezeichnete Gelehrte zugesagt, in kürzeren oder längeren Vorträgen Ueberblicke über die von ihnen bebauten Gebiete zu geben, an welche sich alsdann eine Besprechung anschliessen würde. Den Ausstellern wäre gleichzeitig Gelegenheit geboten, die von ihnen eingesendeten Apparate in den „Conferenzen“ zu erklären und auf diese Weise in grösseren Kreisen bekannt zu machen.

Die englische Commission lebe der Hoffnung, dass die „Conferenzen“ auch von Deutschland aus zahlreich beschickt werden, und dass sich namentlich recht viele Mitglieder der chemischen Gesellschaft an den Vorträgen betheiligen möchten.

Die Vorträge könnten in englischer, deutscher oder französischer Sprache gehalten werden.

Die „Conferenzen“ würden an den folgenden Tagen stattfinden:

Physik (einschliesslich Astronomie)	Mai 16. - 19. - 24.
Mechanik (einschliesslich reiner und angewandter Mathematik)	Mai 17. - 22. - 25.
Chemie	Mai 18. - 23.
Physiologie	Mai 26. - 29.
Physikalische Geographie, Geologie, Mineralogie und Meteorologie	Mai 30. Juni 1. - 2.

Sollten Mitglieder der chemischen Gesellschaft im Stande sein, einen Vortrag über einen der Ausstellung angehörenden Gegenstand entweder selber zu übernehmen, oder aber andere geeignete Kräfte in Ihrem Kreise zur Uebernahme zu veranlassen, so ersuche er dieselben ergebenst, dem mit der Organisation der Vorträge betrauten Comité den Gegenstand der Vorträge möglichst bald anzeigen zu wollen, und etwaige Mittheilungen an Hrn. Dr. Biedermann (South Kensington Museum, London SW.) gelangen zu lassen.

Nach Abschluss der wissenschaftlichen Verhandlungen wandte sich die Versammlung der Fortsetzung der Discussion über den Statutenentwurf zu.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass sich die letzte ausserordentliche Generalversammlung für eine Vertagung der endgültigen Abstimmung über den von der Statutencommission eingereichten Entwurf entschieden habe, um durch eine nochmalige Besprechung der Angelegenheit im Schoosse der Gesellschaft eine fernere Klärung der Ansichten zu veranlassen und die Einbringung von weiteren Amende-

ments seitens der einheimischen und auswärtigen Mitglieder herbeizuführen. In der erwähnten Generalversammlung habe man diese Besprechung begonnen und bis zum § 15 durchgeführt und sämmtliche Paragraphen bis zum Abschnitte D des Statutenentwurfs erörtert. Der heutige Abend sei zu einer Besprechung der noch übrigen Paragraphen anberaumt worden, zu welcher er jetzt die Versammlung einlade.

Hr. Tiemann verliest darauf die Paragraphen 16—25.

Zu § 18 erwähnt der Präsident, dass bei Annahme des gelegentlich eines früheren Paragraphen von Hrn. Biedermann gestellten Antrages, an die Stelle von Cassirer u. s. w. deutsche Worte einzuführen, derselbe auch auf diesen Paragraphen Anwendung finden müsse.

Zu § 20 sprechen die Herren Pinner und Frank den Wunsch aus, die Beschlussfähigkeit der Generalversammlung an eine grössere Zahl als 25 zu knüpfen. Die Herren Scheibler und Oppenheim weisen auf die aus einer Erhöhung der Zahl erwachsenden Schwierigkeiten hin.

Zu § 22 beantragt im Namen des Hrn. Schering Hr. Tiemann statt Februar Januar zu setzen.

Zu § 24 ist von 10 Mitgliedern ein Amendement eingelaufen, an die Stelle der Zahl 30 die Zahl 12 zu setzen. Zu demselben § beantragte Hr. Jaffé, dass in jeder Versammlung von zehn Mitgliedern unterstützte Verbesserungsvorschläge sofort zur Abstimmung gebracht werden können.

Der Präsident weist darauf hin, dass durch diese in mancher Beziehung allerdings wünschenswerthe Erleichterung des Geschäftsganges das in dem Statutenentwurf für die auswärtigen Mitglieder beanspruchte Recht, an den Beschlüssen der Versammlung Theil zu nehmen, vollkommen illusorisch werden würde. Man dürfe sich nicht verhehlen, dass mit der Annahme dieses Beschlusses der eigentliche Zweck der ganzen Statutenbewegung: Befriedigung der berechtigten Wünsche der auswärtigen Mitglieder, vereitelt werden würde. Die Revisionscommission würde ihre Arbeit von Neuem zu beginnen haben.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, von V. von Richter. Bonn 1876.

Die Vergiftung mit Blausäure und Nitrobenzol in forensischer Beziehung, Habilitationsschrift von G. Jüdell.

Ueber die Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Fumarsäure und Maleinsäure. Dissertation von L. Dorn, Tübingen.

Im Austausch:

American Chemist. Vol. VI, No. 6—8.

Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 180, Heft 3.

Archives des sciences physiques et natur. de Génève. No. 217, 218, 219.

Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. T. 41, No. 1 u. 2.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 6 u. 7.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. 4e *année.* No. 1. (*Janv. u. Fevr.* 1876.)
Chemisches Centralblatt. No. 11—18 und Register zu Jahrg. 1875.
Deutsche Industriezeitung. No. 11—17.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. III.
Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten zu Prag. Vereinsjahr 1875—76.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, No. 2 u. 3.
Journal of the Chemical Society. Febr. u. March 1876. *Suppl. Number, Dec.* 75; *Title page & Index.*
Journal für praktische Chemie. Bd. XIII, Heft 4, 5.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6e *Jrg.* No. 6.
Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Nov. u. Dec. 1875, Januar 1876.
Le Moniteur scientifique. April u. Mai 1876.
Der Naturforscher. März 1876.
Polytechnisches Notizblatt. No. 6, 7, 8 u. 9.
Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. 25, Heft 2.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 10 u. 11. No. 48 u. 49 von 1875.
Revue scientifique. No. 38—45.
Zeitschrift für analytische Chemie. 14. Jahrg. Heft 3 u. 4; 15. Jahrg. Heft 1, 2.
Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1875. Heft 3.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen. Jan. u. Febr. 1876.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 4, 5, 6.
Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i B. Band VI, Heft IV.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft IV. April.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 10—17.
Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 220, Heft 1, 2, 3.

Mittheilungen.

179. N. Gerber: Neuer Apparat zur Fettbestimmung der Milch und Beiträge zur Chemie derselben.

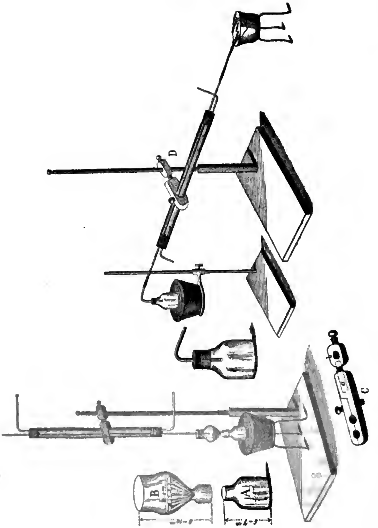
(Eingegangen am 25. April.)

Zur Fettbestimmung der Milch aus dem Coagulum sind schon verschiedene Apparate vorgeschlagen worden, welche sich aber mehr oder weniger als zu complicirt oder zu unpraktisch erweisen. Um nun diese umständlichen Entfettungsmethoden zu umgehen, liess ich mir den in beigegebener Zeichnung zur Anschauung gelangenden Entfettungsapparat construiren, dessen Handhabung im Verlaufe des nachstehend von mir befolgten Analysengangs verständlich wird.

Bestimmung des Caseïn-, Albumin- und Fettgehaltes der Milch.

10—20 CC. oder Gramme Milch werden mit dem 20—30fachen Volumen destillirten Wassers verdünnt und in ein hinreichend grosses Becherglas gebracht. Nun wird so lange sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise unter Umrühren zugesetzt, bis die Milch anfängt kleine Flocken zu bilden. Man bringt jetzt das Glas mit der Flüssigkeit in auf 75° C. erwärmtes Wasser und lässt es darin so lange, bis sich das Caseïn vom Serum in grossen Flocken getrennt hat, worauf man durch ein bei 110° getrocknetes Filter filtrirt. Das Serum wird nicht nur, wie gewöhnlich angegeben, aufgekocht, sondern zur vollständigen Abscheidung der noch in Lösung enthaltenen Albuminate auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens abgedampft. Die so erhaltenen Albuminate werden zum Caseïn filtrirt und dann das Coagulum noch so lange mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen, bis sein Auswaschwasser nicht mehr sauer reagirt. Die Flüssigkeit dient zur Zuckerbestimmung. Um einheitlichere Resultate im Gehalt der Milchalbuminate (Caseïn und Albumin) zu erhalten, schlage ich hier vor, in Zukunft das Caseïn und Albumin immer zusammen und nicht getrennt zu bestimmen, indem die mehr oder weniger grosse Quantität an Letzterem von verschiedenen Factoren abhängig ist. Nimmt man mehr oder weniger Säure zur Coagulation der Milch, oder kocht man das Serum nach gewöhnlicher Methode mehr oder weniger lang auf, so erhält man davon abhängig auch mehr oder weniger von den sogenannten Albuminaten (welche ich nur durch die Löslichkeit von Caseïn verschieden betrachte), was zur Folge hat, dass ein und dieselbe Milch in den Händen verschiedener Chemiker je nach ihrem analytischen Verfahren verschiedene Resultate abgeben muss, was man gerade in Hinsicht auf gerichtliche Fälle unbedingt vermeiden sollte. Ich schlage daher vor, die Milchalbuminate (Alkalialbuminat und sogen. Albumin) zusammen zu bestimmen und das Letztere nach obigem Vorschlag.

Die so erhaltenen Milchalbuminate werden nun mit dem Filter in den trichterförmigen Aufsatz *B* gebracht und dieser auf das lufttrocken gewogene Fläschchen *A*. Zuerst wird das Coagulum mit etwas Alkohol ausgewaschen und zu diesem in das Fläschchen $\frac{3}{4}$ seines Volumens Aether gebracht, der Apparat dann mit dem Liebig'schen Kühler in Verbindung gesetzt und auf das Wasserbad gestellt; der Aether darf nur schwach sieden, um nicht in zu grossen Quantitäten in den Trichter zu steigen und etwa Theile des Coagulums mit sich in das Fläschchen zu reissen. Der im Kühler condensirte Aether fällt wieder auf das Coagulum zurück und bezweckt damit eine constante doppelte Bearbeitung desselben. Hat der Aether einige Zeit eingewirkt, so überzeugt man sich von der Entfettung dadurch, dass ein Tropfen



des vom Trichter abfliessenden Aethers auf Filterpapier gebracht, keine Fettflecken zurücklassen darf. Ist die Entfettung vollendet, so dreht man den Kühler, welcher durch die Klammer *C* gehalten, bei *a* und *b* um seine Achse drehbar ist, um (*D*), verbindet denselben mit einem knieförmig gebogenen Rohr mit dem Fläschchen und destillirt den Aether und Alkohol ab. Allfällig zurückbleibende Flüssigkeit wird im Fläschchen noch so viel wie möglich auf dem Wasserbade

abgedampft und zum Schluss im Luftbad bei 105—110° C. getrocknet, ebensn das Filter mit Caseïn und Albumin.

Diese Methode der Fettbestimmung zeichnet sich ebenso sehr durch ihr einfaches als praktisches Verfahren ans und erspart das langweilige Erwärmen nnd Aufgiessen vnn Aether auf das Cnagnlum, welches besnnders im Snmmer mit vielem Verlnst verbnnden ist, was bei dieser Methnde nicht der Fall ist.

Die Apparate sind erhältlich bei den Herren Optikern F. Wnllenkopf in Stuttgart und Alvergniat, frères, rue de la Snrbonne in Paris.

Analysen von cnndensirter Milch von:

	Cham. Anglo-Swiss Co.	Norwegen. Gebr. Thomsen.	Gerber.
Wasser	28.24	32.80	35.66
Caseïn nnd Albumin . .	9.41	13.13	16.35
Fette	8.64	9.8	14.68
Zncker und Milchzncker .	51.56	41.25	30.18
Salze	2.13	3.01	3.12
	99.98	99.99	99.99.

Es scheint, dass mit vermindertem Znckergehalt der condensirten Milch ein vermehrter Wassergehalt nothwendig sei, wenigstens ist eine Redncirung desselben in der Praxis zu Gnnsten der Alteration der Albuminate leicht möglich, nnd hoffe ich darüber später nähere Mittheilungen machen zu können.

Znr Analyse von condensirter Milch.

Der Wassergehalt der condensirten Milch lässt sich durch directes Vermischen derselben mit Sand, wie dieses mit gewöhnlicher Milch durch Abdampfen auf dem Wasserbade und dann bei 110° im Luftbad geschehen kann, nicht leicht bewerkstelligen, sondern man muss ein gewisses Quantum Milch zuerst in etwas Wasser lösen und dann mit einer hinreichenden Menge getrocknetem nnd gewogenen Sande vermischen und wie angegeben, verfahren, wodurch man zu sichern Resultaten gelangt.

Um das Caseïn und Albumin zn bestimmen, wird die Milch znerst in lauem, nicht heissen, Wasser gelöst nnd dann mit kaltem Wasser entsprechend verdünnt nnd nun, wie nben angegeben, verfahren.

Um Kohlen znr Salzbestimmnng leicht zu veraschen, habe ich den Vorschlag Gnppelsröder's, dieselbe mit Spuren salpetersauren Ammnniaks zn bestreuen, sehr zweckmässig gefnnden.

Thun, den 3. April 1876.

180. J. Annaheim: Ueber Dibrom- und Dijoddinitroxysulfobenzid.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist mir schon früher aufgefallen (Ann. Chem. Pharm. 172, 28), dass, während in Oxysulfobenzid von den direct an Kohlenstoff gebundenen vier Atomen Wasserstoff je zwei durch Chlor, Brom und Jod substituirt werden, sich bei Methyl- und Aethyloxysulfobenzid nur je eins durch genannte Elemente ersetzen lassen, und dass endlich bei den Nitroderivaten letzgenannter Verbindungen, z. B. Nitroamyloxysulfobenzid die Halogene gar nicht mehr einwirken.

Die Substitution der Hydroxylwasserstoffe durch Alkoholradikale hat also das Oxysulfobenzid gegen die Einwirkung der Salzbildner widerstandsfähiger gemacht. Ist das richtig, so müssen sich, da es ein Tetrachlor-, Brom- und Jodoxysulfobenzid giebt, im Dinitroxysulfobenzid

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_3\,NO_2\,OH \\ C_6\,H_3\,NO_2\,OH \end{matrix}\right\} SO_2$$

noch zwei und nur zwei Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod ersetzen lassen. Die angestellten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt und sind hierbei folgende neue Verbindungen erhalten worden.

1. Dibromdinitroxysulfobenzid

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,BrNO_2\,OH \\ C_6\,H_2\,BrNO_2\,OH \end{matrix}\right\} SO_2.$$

Zur Darstellung übergiesst man 34 Grm. Dinitroxysulfobenzid, dem man zur Mässigung der Reaction etwas Schwefelkohlenstoff zusetzen kann, mit 32 Gramm Brom, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockene, wäscht mit Wasser aus, löst in kohlensaurem Natrium und lässt krystallisiren. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Natriumsalz der neuen Verbindung aus, das man durch Umkrystallisiren reinigt.

0.363 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten auf 110° erhitzt 0.0224 Gr. H_2O und mit Schwefelsäure behandelt 0.0894 Gr. Na_2SO_4 = 0.02896 Gr. Natrium.

Ferner 0.7038 Gr. mit $AgNO_3$ und HNO_3 behandelt 0.4549 Gr. AgBr oder = 0.1936 Gr. Brom.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,Br\,NO_2\,ONa \\ C_6\,H_2\,Br\,NO_2\,ONa \end{matrix}\right\} SO_2, 2(H_2O)$

	verlangt.	gefunden.
H_2O	6.22 pCt.	6.17 pCt.
Na	7.95 -	7.97 -
Br	27.68 -	27.50 -

Dibromdinitroxysulfobenzidnatrium krystallisirt in feinen, gelbrothen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure aus.

Dibromdinitroxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, hingegen leicht löslich in siedendem Eisessig, woraus es sich wieder in weissen, schwach strohgelbgefärbten Nadeln ausscheidet. Schmilzt bei 284—285° C.

2. Dijoddinitroxysulfobenzid

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,J\,NO_2\,OH \\ C_6\,H_2\,J\,NO_2\,OH \end{matrix}\right\} SO_2.$$

Diese der obigen entsprechende Verbindung wird erhalten durch Zusammenbringen von 50 Grm. Jod gelöst in Weingeist mit einer Mischung von 34 Grm. Dinitroxysulfobenzid und 21.6 Grm. gelben Quecksilberoxyds und Erwärmen auf dem Wasserbad. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser, kocht nachher zur Darstellung des Natriumsalzes mit $Na_2\,CO_3$ und zieht 2—3 Mal mit siedendem Wasser aus.

Aus der heissen Lösung scheidet sich das schwerlösliche Natriumsalz in schönen, orangerothen Nadeln aus, denen aber als Verunreinigung etwas Jodquecksilber beigemengt ist. Um letzteres zu entfernen, versetzt man die siedendheisse wässerige Lösung mit Salzsäure, und sammelt den entstandenen strohgelben Niederschlag auf dem Filter und trocknet.

0.386 Grm. der trockenen Verbindung lieferten 0.3049 Grm. Ag J oder 0.1648 Grm. Jod.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,J\,N\,O_2\,OH \\ C_6\,H_2\,J\,N\,O_2\,OH \end{matrix}\right\} SO_2$

	verlangt	gefunden
J	42.90 pCt.	42.69 pCt.

Dijoddinitroxysulfobenzid ist unlöslich in $H_2\,O$ und Weingeist, hingegen löslich in siedendem Eisessig und scheidet sich daraus wieder in feinen Nadeln aus; schmilzt bei 294—295° C. Der Körper besitzt, wie die vorige Verbindung saure Eigenschaften und zersetzt kohlensaure Alkalien. Durch Auflösen in kohlensaurem Natrium erhält man das sehr hübsch krystallisirende Natriumsalz von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,J\,NO_2\,ONa \\ C_6\,H_2\,J\,NO_2\,ONa \end{matrix}\right\} SO_2\,.\,2\,(H_2\,O).$$

Es wurden nämlich gefunden aus 0.280 Grm. Salz bei 110° = 0.0155 Grm. $H_2\,O$ und 0.0582 Grm. $Na_2\,SO_4$ oder 0.01885 Grm. Natrium.

Obige Formel

	verlangt	gefunden
$H_2\,O$	5.35 pCt.	5.35 pCt.
Na	6.84 -	6.73 -

Aus den mitgetheilten Thatsachen lässt sich schliessen, dass auch ein Tetranitroxysulfobenzid $\left. \begin{matrix} C_6 H_2 (NO_2)_2 OH \\ C_6 H_2 (NO_2)_2 OH \end{matrix} \right\} SO_2$ möglich ist.

Ich habe bereits mit der Herstellung dieser Verbindung begonnen und werde demnächst darüber berichten.

Winterthur, den 28. April 1876.

Derselbe: Ueber einen neuen Kresolfarbstoff.

Vom Kresol sind meines Wissens bis heute rothe oder blaue Farbstoffe nicht, und wenn man von der Gelbfärbung der Nitroverbindungen (Dinitrokresol „Victoriagelb") absieht, überhaupt keine bekannt. Bei der Untersuchung über das Verhalten von rauchender Schwefelsäure zu Kresol bin ich endlich auf eine rothgefärbte Verbindung gestossen, die aber für eine technische Verwendung wenig Hoffnung lässt, nicht sowohl wegen der schwierigen Darstellung, als vielmehr wegen des eigenthümlichen Verhaltens zu Alkalien.

Zur Darstellung verfährt man in folgender Weise.

100 Grm. Steinkohlenkresol vom Siedepunkt 195—202 oder 202—206° werden mit 40 Grm. rauchender Schwefelsäure gemischt und einige Stunden auf dem Wasserbad (Siedetemperatur), oder noch besser im Oelbade bei 120—130° erbitzt. Zurückbleibt eine dunkle, zähflüssige Masse, die sich in Eisessig mit schöner, fuchsinrother Farbe auflöst; hat man nur auf dem Wasserbade erbitzt, so besitzt die Lösung einen Stich ins Violette. Eine Gasentwickelung (SO_2) oder gar eine Verkohlung findet bei dem Process nicht statt. Gegen Säuren scheint der Farbstoff beständig zu sein, hingegen schon die alkoholische Lösung nimmt nach kurzer Zeit eine Missfarbe an; Alkalien, worin er sich anfangs mit blaugrüner Farbe löst, zerstören ihn, so weit bis jetzt meine Wahrnehmungen reichen, vollständig. Ueber die Zusammensetzung kann ich weiter noch nichts mittheilen.

Schliesslich noch die Anmerkung, dass auch höher siedende Theerprodukte (245°) mit rauchender Schwefelsäure ähnlich rothgefärbte Verbindungen liefern.

Winterthur, den 28. April 1876.

---

181. Wladimir Rimarenko. Ueber das β-Chlornaphtalin [1]).

(Eingegangen am 1. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die schon längst bekannte Thatsache, dass Derivate, die aus dem Naphtalin durch Substitution von einem Wasserstoffatom durch andere Elemente oder Radicale sich ableiten lassen, in zwei isomeren Reihen (α- und β-Verbindungen) existiren können, wurde bis jetzt für das Chlornaphtalin nicht bewiesen. Das einzige bis jetzt bekannte Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, ist das von Laurent [2]), das er durch Zersetzung des Additionsproduktes von Naphtalin und Chlor, $C_{10}H_8Cl_2$, durch alkoholischen Kali bekam. Ein Versuch, ein zweites Chlornaphtalin zu erhalten, wurde später von Schäffer [3]) gemacht, gab aber ein negatives Resultat. Schäffer, der vom β-Naphtol ausging, wollte durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf β-Naphtol ein zweites Chlornaphtalin erhalten, bekam aber als Produkt der Einwirkung nur den Phosphorsäureäther des Naphtols $PO(OC_{10}H_7)_3$ und konnte in dem Reactionsprodukt kein Chlornaphtalin auffinden.

Da jedenfalls der Entstehung des Aethers eine Bildung von Phosphoroxychlorid und dieser ein Zerfallen des Phosphorperchlorids und Naphtols nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7.OH + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + HCl + POCl_3$$

vorausgehen muss, so ist, wie auch Schäffer selbst annimmt, die Entstehung von Chlornaphtalin bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Naphtol keinem Zweifel unterworfen, obgleich auch Schaeffer es in dem Reactionsprodukt nicht nachweisen konnte. Der von Schäffer erhaltene Aether des Naphtols muss aber bei weiterer Einwirkung von Phosphorperchlorid in Phosphoroxychlorid und Chlornaphtalin zerfallen und da es wahrscheinlich schien, dass das Resultat der Schaeffer'schen Untersuchung und die Bildung des Phosphorsäureäthers des Naphtols als Endprodukt der Reaction von dem Umstande bedingt sei, dass Schäffer die Einwirkung durch zu schwaches Erhitzen (im Wasserbade) nicht zu Ende führte, so habe ich dieselbe Reaction wieder aufgenommen und studirt und bin bei etwas veränderten Bedingungen zu ganz anderen Resultaten gekommen.

Das von mir für die Untersuchung angewandte β-Naphtol ward nach den Angaben von Wichelhaus und Wallach [4]), durch Schmelzen von naphtalinschwefelsaurem Natrium mit kaustischem Kali bereitet. Es zeigte den Schmelzpunkt von 123° und alle sonstigen

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow, den 20. Februar.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. LII, 275.

[3]) Diese Ber. II, 90.

[4]) Diese Ber. III, 846.

Eigenschaften des reinen β-Naphtols. Dieses β-Naphtol wurde mit einer äquivalenten Menge Phosphorperchlorid in einer Retorte gemischt und die Mischung über freiem Feuer destillirt. Dem Destillate wurde allmählig und in kleinen Portionen Wasser zugefügt und die ausgeschiedene, feste, mit einem ölartigen Körper durchtränkte Masse mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde nun nochmals aus einer Retorte destillirt und dabei die zwischen 260—275° übergehende, leicht erstarrende Portion separat aufgenommen, zwischen Löschpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse der so erhaltenen Verbindung, sowie auch die Chlorbestimmung mittelst $AgNO^3$, Salpetersäure und chromsaurem Kalium gaben folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C_{10}	120	73.85	73.82
H_7	7	4.31	4.82
Cl	35.5	21.84	21.97
	162.5	100.00	

Die Bestimmung der Dampfdichte, die mit dem Instrument von A. Grabowsky[1]) vorgenommen wurde, gab die Dampfdichte der Verbindung = 5.6442, während die Theorie für β-Chlornaphtalin 5.6189 fordert.

Diese Zahlen, sowie auch die Entstehungsart der Verbindung stellten ausser jeden Zweifel, dass die von mir erhaltene Substanz ein Chlornaphtalin, und zwar ein neues, das bis jetzt nicht bekannte β-Chlornaphtalin ist, da seine Eigenschaften von denen des früher bekannten Chlornaphtalins bedeutend abweichen. Die von mir erhaltene Verbindung ist ein fester Körper, der dem Aeusseren nach dem Naphtalin sehr ähnelt. Er löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht auf, giebt aber nur in Alkohol gelöst gut ausgebildete Krystalle, weshalb sich dieses letztere Lösungsmittel auch für die Krystallisation am besten eignet. Das β-Chlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden, sehr voluminösen Blättern, die viel Mutterlauge einschliessen, weshalb man beim Abpressen der krystallisirten Verbindung zwischen Löschpapier Verlust leidet. Das β-Chlornaphtalin schmilzt bei 56° und kocht bei einer Temperatur von 256—258° bei 751^{mm} (corrig. bei 264—266° unter demselben Drucke). Sein specifisches Gewicht bei 16° C. ist 1.2656. Bei mehrstündiger Erhitzung des β-Chlornaphtalins mit einer starken alkoholischen Lösung von kaustischem Kali in zugeschmolzenem Rohre bis auf 220° fand keine Einwirkung statt, sondern wurde dasselbe unverändert zurückerhalten.

[1]) Sitzungsber. der Wiener Akademie LIII, 8.

Bei der Bildung des β-Chlornaphtalins aus β-Naphtol und Phosphorperchlorid bildet sich immer eine gewisse Menge eines flüssigen Körpers, der zwischen 280—300° siedet. Dieser Körper, den ich übrigens in hinreichend reinem Zustande, um gute analytische Zahlen zu erhalten, nicht bekommen konnte, ist ohne Zweifel ein Bichlornaphtalin, worauf die Analysen, die mit der zwischen 290—295° übergehenden Portion gemacht wurden, hindeuten. Im Mittel wurde gefunden:

	Theorie.		Versuch.
C_{10}	120	60.91	61.06
H_6	6	3.05	3.32
Cl_2	71	36.04	32.94
	197	100.00	

und wie die analytischen Zahlen ausweisen, enthielt die analysirte Portion eine kleine Menge β-Chlornaphtalin, von der es mir nicht gelang sie zn befreien. Dass diese flüssige Verbindung wirklich ein Bichlornaphtalin ist, darauf weisen übrigens noch mehrere Umstände hin. Es kann sich nämlich aus dem gebildeten β-Chlornaphtalin und einem Theil des Phosphorperchlorides das Bichlornaphtalin nur in der Art bilden, dass das Perchlorid einen Theil seines Chlors abgiebt und selbst in Trichlorid übergeht, welches letztere in dem Destillat beim Versetzeu mit Wasser phosphorige Säure geben muss. Bei der Untersuchung der wässerigen Lösnng wurde auch die Anwesenheit der phosphorigen Säure in dem mit Wasser versetzten Destillate ausser Zweifel gesetzt. Da man nun voraussehen konnte, dass, wenn die Reaction wirklich in der Art vor sich geht, eine Vergrösserung der Menge des reagirenden Phosphorperchlorids auch eine grössere Menge des flüssigen Körpers hervorrufen müsse, so wurden, um dieses festzustellen, gewogene Mengen von β-Naphtol mit 2, 3 nnd 4 Aeq. Phosphorperchlorid destillirt. Es zeigte sich dabei, dass die Menge des flüssigen Produktes bei einer Vermehrung der Menge des Phosphorperchlorids immer grösser wird. Ueber die Natur des flüssigen Produktes kann also kein Zweifel sein.

Das β-Chlornaphtalin wurde noch in einer anderen Art von mir erzielt und zwar bei letzterer Reaction viel leichter nnd von grösserer Reinheit erhalten.

Schon Carius[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Salze der aromatischen Sulfosäuren, der Schwefelsäurerest durch Chlor ersetzt wird. Diese Reaction, die später noch von anderen Chemikern nntersucht wurde, hatte Carins n. A. mit naphtalinschwefelsauren Salzen ausgeführt und dabei ein Chlornaphtalin erhalten, das er für identisch mit dem Chlornaphtalin von Laurent

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. CXIV, 145, 1860.

hielt. Aller Wahrscheinlichkeit nach diente ihm dabei als Material kein reines Salz, da in seiner Abhandlung von einer Trennung der Salze der beiden α- und β-Sulfosäuren, die sich, wie bekannt, gleichzeitig bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin bilden, keine Rede ist. In Folge dessen bestand das Produkt Carius' aus einer Mischung von α- und β-Chlornaphtalin, wie es auch schon der Kochpunkt seines Produktes deutlich anzeigt. Das β-Chlornaphtalin kann aus dem Natriumsalz der β-Naphtalinsulfosäure leicht gewonnen werden. Das trockene Salz, das man nach der bekannten Methode von Wichelhaus und Wallach erhält, wird in einem Mörser mit 1 Aeq. PCl_5 zusammengerieben, nach beendeter Einwirkung (nachdem die Masse flüssig geworden) noch 1 Aeq. PCl_5 zugemischt, die Masse in eine Retorte gebracht und über freiem Feuer destillirt. Das Destillat wird vorsichtig mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene β-Chlornaphtalin, das eine graue Farbe hat und dem sehr lange und hartnäckig ein scharfer Geruch von Phosphoroxychlorid anhängt, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Das in dieser Art erhaltene β-Chlornaphtalin hat genau dieselben Eigenschaften wie das aus β-Naphtol gewonnene, wird aber viel leichter rein erhalten, da bei der Bereitung aus dem Sulfosalz fast keine oder sehr wenig höher chlorirte Produkte gebildet werden. Auch ist die Menge des bei dieser Reaction gebildeten β-Chlornaphtalin beträchtlich grösser, als die aus dem β-Naphtol erhaltene. So z. B. bekam ich aus 145 Grm. β-naphtalinsulfosaurem Natrium und 270 Grm. Phosphorperchlorid 41 Grm. reinen β-Chlornaphtalins, statt der theoretischen Menge von 102.5 Grm.

Mit einer weiteren Untersuchung über einige Verwandlungen der Chlornaphtaline bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe seiner Zeit darüber berichten zu können.

Charkow, Universitätslaboratorium, den 10./22. April 1876.

In dem letzten Hefte des „Bulletin de la société chimique de Paris" (März, Heft 6, 256—258), welches ich soeben erhalten habe, finden sich zwei Notizen über das β-Chlornaphtalin von P. T. Cleve und H. Juhlin-Dannfelt. Die Angaben dieser Chemiker bestätigen zum grössten Theil die meinigen. Der wesentlichste Unterschied betrifft den Schmelz- und Siedepunkt. Es bleibt mir dabei nur zu bemerken, dass ich den Schmelzpunkt bei vollkommen reiner, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirter Substanz, die bei der Bestimmung der Dampfdichte fast genau die theoretische Zahl gab, bestimmt habe. Desgleichen habe ich den Kochpunkt bei Destillation einer grösseren Menge (etwa 50 Gr.) derselben Substanz gefunden, weshalb ich die von mir angegebenen Zahlen als richtig annehmen muss.

---

182. Hermann W. Vogel: Neue Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass gewisse Körper, wie Tannin, Silbernitrat, Morphin, gelbes Blutlaugensalz etc. im Stande sind, die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers ganz bedeutend zu erhöhen. Ich wies vor 11 Jahren nach, dass diese Wirkung auf der Fähigkeit gedachter Substanzen beruhe, Jod chemisch zu binden, und dass sie nur in Folge dessen die Reduction des Jodsilbers durch das Licht befördern [1]).

In der praktischen Photographie nennt man diese Körper Sensibilisatoren. Der wirksamste ist Silbernitrat.

Nach der Analogie zu schliessen, sollte man glauben, dass die bewussten Körper in gleicher Weise auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers wirken sollten, wie auf die des Jodsilbers. Neuerdings angestellte Versuche haben nun ergeben, dass das nur unter gewissen Bedingungen der Fall ist.

Bromsilberkollodionplatten wurden hergestellt durch Eintauchen von mit Bromkadmiumkollodion präparirten Glasplatten in eine concentrirte Silbernitratlösung und darauf folgendes Waschen und Trocknen. Solche Platten zeigten sich ungefähr $\frac{1}{4}$ so lichtempfindlich, als gewöhnliche photographische Jodbromkollodionschichten.

Diese Empfindlichkeit wurde wesentlich gesteigert nur durch Gegenwart von salpetersaurem Silber, in viel schwächerem Grade aber durch einen getrockneten Ueberzug von Tannin. Dagegen bewirkte trockene Pyrogallussäure, Gallussäure, Morphin (die Jodsilber sehr empfindlich machen) auf Bromsilber eine deutliche Empfindlichkeitsverminderung; Bromsilber verhält sich demnach entschieden anders als Jodsilber.

Nun hat bereits Schnauss darauf hingewiesen, dass Jodsilber sich gegen das Licht verschieden verhält, je nachdem es mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber oder Jodmetall niedergeschlagen wird. Das mit einem Ueberschuss von Jodmetall niedergeschlagene ist an 20mal weniger lichtempfindlich als das mit Ueberschuss von Höllensteinlösung gefällte (Schultz-Sellack). Die Erklärung dieser Erscheinung gab ich dahin ab, dass das Jodsilber stets Spuren des überschüssigen Fällungsmittels einschliesst, also entweder $AgNO_3$ oder beispielsweise KJ. Nur ersteres aber bindet kräftig freies Jod und wirkt daher sensibilisirend. Ich unterschied deshalb

$AgJ\alpha$ bei Ueberschuss von $AgNO_3$ gefällt
und $AgJ\beta$ - - - KJ -

[1]) Photogr. Mitth. Jahrg. II, p. 21.

und vermuthete, dass Bromsilber ähnliche Differenz je nach der Art der Fällung zeigen würde.

Solches ist in der That der Fall.

Bromsilber mit einem Ueberschuss von Bromkalium präparirt (Ag Brβ) ist selbst nach sorgfältigem Waschen weniger empfindlich als Bromsilber mit Silbernitratüberschuss präparirt (Ag Brα). Doch ist der Unterschied nicht so gross, als bei den beiden Jodsilberarten.

Dagegen verhält sich das mit einem Ueberschuss von Brommetall gefällte β-Bromsilber ganz anders gegen die oben genannten „Sensibilisatoren“, als das mit einem Ueberschuss von $Ag\,NO_3$ gefällte. Diese Sensibilisatoren ohne Ausnahme erhöhen nämlich die Lichtempfindlichkeit des mit Ueberschuss von K Br gefällten Bromsilbers in ganz bedeutendem Grade.

Der Umstand, dass die „sensibilisirende“ Wirkung der genannten organischen Stoffe in dem auf andere Weise gefällten Bromsilber nicht hervortritt, dürfte seinen Grund finden in der Gegenwart der Spur Silbernitrat, welche selbst nach dem Auswaschen im Ag Br zurückbleibt.

Dieses wirkt, wie meine Versuche zeigten, viel kräftiger sensibilisirend, als irgend einer der organischen Sensibilisatoren; bringt man aber einen der letzteren auf die Bromsilberschicht, so wird die Spur salpetersauren Silbers durch Reduction zerstört und es tritt alsdann nur die schwächere sensibilisirende Wirkung des organischen Sensibilisators auf, daher die Verminderung der Empfindlichkeit.

Bei Bromsilber, welches mit Ueberschuss von K Br gefällt, also jede Spur freien Silbernitrats ausgeschlossen ist, kann solche Reaction selbstverständlich nicht eintreten, die vortheilhafte Wirkung des Sensibilisators zeigt sich dann ungestört.

Vor drei Jahren wies ich nach, dass gewisse Farbstoffe das Bromsilber und Chlorsilber lichtempfindlich machen für diejenigen Strahlen des Spectrums, welche von dem Farbstoffe optisch absorbirt werden und dass man dadurch im Stande ist, Bromsilber und Chlorsilber lichtempfindlich zu machen für die bis dahin für photographisch unwirksam gehaltenen gelben, grünen und rothen Strahlen des Spectrums. Manche Farbstoffe zeigen diese Wirkung nur schwach oder gar nicht, z. B. Indigo, Alizarin, Purpurin, Anilinblau; andere dagegen in sehr hohem Grade, so dass eine damit gefärbte Bromsilberplatte unter Umständen empfindlicher ist für gelb und roth als für das sonst am stärksten wirkende Blau; so z. B. wirkt Cyanin, Eosin Naphtalinroth.

Sämmtliche Versuche mit diesen Farben stellte ich auf Bromsilber an, das mit Ueberschuss von Silbernitrat gefällt war. Nach den oben genannten Erfahrungen mit den Sensibilisatoren hielt ich es für angezeigt, auch mit den Farben Versuche auf Bromsilber zu machen, das mit Ueberschuss von Bromkalium niedergeschlagen worden war.

Ich benutzte dazu das von mir am besten studirte Naphtalinroth. Eine Bromsilberplatte mit Ueberschuss von K Br präparirt und gewaschen. wurde mit einer sehr verdünnten Naphtalinrothlösung übergossen und getrocknet. Diese Platten zeigten wohl eine sehr markirte Empfindlichkeit für Blau und Violett, *jedoch nicht die Spur einer Empfindlichkeit für Gelb.*

Als jedoch die Platten in einer Höllensteinlösung gebadet, gewaschen und getrocknet wurden, stellte sich nach dem Ueberziehen mit Naphtalinroth die Gelbempfindlichkeit sofort höchst intensiv ein.

Weitere Experimente ergaben, dass Tannin- und Morphinüberzüge ebenso wirken, d. h. die Gelbempfindlichkeit tritt ein, wenn man den genannten Körper in Naphtalinrothtinktur löst und damit die Platten überzieht.

Naphtalinroth ist demnach für sich allein nicht im Stande, Bromsilber gelbempfindlich zu machen, es bedarf dazu noch der Gegenwart eines zweiten Körpers, welcher freies Jod und Brom kräftig bindet. Gleiches Verhalten zeigt Cyanin. Man ist demnach genöthigt, zwischen diesen Körpern, welche vermöge ihrer optischen Absorptionsfähigkeit das Bromsilber für gewisse Strahlen des Spectrums empfindlich machen und den gewöhnlichen Sensibilisatoren, welche durch ihre Fähigkeit, Jod und Brom chemisch zu binden, wirken, einen Unterschied zu machen.

Letztere wirken ohne Weiteres sensibilisirend, vorausgesetzt, dass sie die optische Absorption des Silberhaloidsalzes nicht schwächen (siehe d. Ber. VI, 1303); erstere aber nur bei Gegenwart eines Jod oder Brom bindenden Körpers.

Ich nenne daher die gedachten Farbstoffe *optische Sensibilisatoren* zum Unterschied von den *chemischen.* Es ist wohl denkbar, dass ein Körper optischer und chemischer Sensibilisator zu gleicher Zeit sein kann und es werden sich bei genauerer Prüfung dergleichen Körper genug vorfinden. Es ist aber ebenso wohl denkbar, dass Farbstoffe nicht immer bei Gegenwart eines chemischen Sensibilisators die gewünschte Wirkung zeigen, nämlich dann nicht, wenn der Sensibilisator auf den Farbstoff zersetzend wirkt. Diese Umstände lassen viel abnorme Erscheinungen voraussehen, die sich bei genauerem Studium leicht aufklären werden und lassen das Faktum erklärlich erscheinen, dass manche Farbstoffe wie Anilinblau bis jetzt die gewünschte Wirkung als optischer Sensibilisator versagt haben (siehe diese Berichte VIII, 96 u. 1635).

Meine Berufung als Jurymitglied der Philadelphier Ausstellung nöthigt mich, diese Untersuchungen vorläufig abzubrechen und sie in dieser noch unvollendeten Form der Oeffentlichkeit zu übergeben.

In meiner letzten Publikation (d. Ber. VIII, 1635) bemerkte ich, dass der Nachtheil einer zu starken Färbung der Bromsilberschicht wie ich sie früher bemerkt, sich durch Belichten von der Rückseite der Platte vermeiden lasse. Bei genauerer Prüfung hat sich jedoch herausgestellt, dass dieses nur in beschränktem Maasse der Fall ist. Man wird daher bei jedem neuen Farbstoff durch Versuche die Concentration feststellen müssen, die die günstigste Wirkung zeigt. Hierzu sind freilich viele Proben nöthig. Von einer gesättigten Lösung von Naphtalinroth gab 1 Tropfen zu 10 Cubm. Alkohol gesetzt eine Tinktur, die absolut keine Gelbempfindlichkeit auf Ag Brα erzengte; erst als dieselbe auf das Fünffache verdünnt wurde, trat dieselbe deutlich hervor und steigerte sich bei der Anwendung einer zehnfach verdünnten Lösung noch höher.

Von einer gesättigten Methylrosanilinpikratlösung genügten 3 Tropfen zu 10 CC., um eine kräftige Rothempfindlichkeit zwischen C und B zu erzeugen; stärkere Lösungen wirkten viel weniger günstig. Es ist noch zu bemerken, dass die Lösungen des Pikratgrüns sowohl als des Aldehydgrüns in Alkohol sich nicht lange halten, sie werden bald blässer und zeigen dann statt der kräftigen Absorption bei C nur eine schwache an gleicher Stelle, ausserdem einen schwachen Absorptionsstreif neben D in Gelb. Zu gleicher Zeit hört die photographische Wirkung auf.

Berlin, im April 1876.

---

183. C. Böttinger: Die trockne Destillation der Weinsäure. (Aufklärungsversuch I.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der trocknen Destillation der Weinsäure entstehen je nach den eingehaltenen Bedingungen, Zeit und Höhe der Temperatur, die verschiedenartigsten Produkte. So erhält Berzelius beim allmähligen Erhitzen der Weinsäure auf 220° C. unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure, ein Destillat, welches aus Wasser, Holzgeist oder etwas Aehnlichem, Essigsäure, Brenztraubensäure, einem dicken Syrup und Brenzweinsäure besteht. In der Retorte bleibt bei diesem Verfahren ein schwarzer, halbflüssiger, beim Erkalten fest werdender Rückstand. Bei der Destillation der Weinsäure zwischen 170—190° gewinnt Pelouze viel Kohlensäure, Wasser und Brenzweinsäure, dagegen wenig Aethylen, Essigsäure, Brenzöl und Kohle und constatirt, dass bei einer Temperatur zwischen 200—300° erstere

drei Produkte ab-, letztere drei zunehmen und dass bei der Destillation auf freiem Feuer sehr wenig Brenzweinsäure, Kohlensäure und Wasser, dagegen höchst concentrirte Essigsäure, viel Aethylen, Brenzöl und Kohle gewonnen werde. Er hat die Brenztraubensäure nicht erkannt.

Arppe gewinnt 7—8 pCt. Brenzweinsäure, wenn er eine Retorte zu $\frac{1}{4}$ mit einem gepulverten Gemenge von gleichviel Tartarsäure und Bimstein füllt und sehr behutsam erbitzt, so dass die Destillation zwölf Stunden in Anspruch nimmt.

Ausser diesen Produkten erhielten Wislicenus und Stadnicki eine neue Säure, welche sie Pyrotritarsäure nennen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die trockne Destillation der Weinsäure ein ziemlich verwickelter Process zu sein scheint. Indessen fanden sich bald Thatsachen, welche gehörig benutzt zu seiner Vereinfachung wesentlich beigetragen haben würden. So erhielt Moldenbauer bei trockner Destillation der Glycerinsäure Brenztraubensäure und Brenzweinsäure und beobachtete, dass die letztere ihre Entstehung vorgebildeter Brenztraubensäure verdanke. Völckel constatirt die Bildung von Brenzweinsäure bei der trocknen Destillation der nichtflüchtigen Brenztraubensäuremodification. Ich habe beim Kochen einer theilweise mit Barythydrat neutralisirten Lösung der Brenztraubensäure ausser Brenzweinsäure noch Uvinsäure, Essigsäure etc. und Kohlensäure gewonnen und zugleich gezeigt, dass die Brenztraubensäure bei der Destillation zum Theil in die nämlichen Produkte zerfällt.

Aus diesen Thatsachen würde sich zur Genüge ergeben, dass die trockne Destillation der Weinsäure ein verhältnissmässig einfacher Vorgang sei, dass sie, unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure in Brenztraubensäure zerlegt werde und diese ihrerseits zur Bildung der weiteren Produkte Veranlassung gebe. Gleichzeitig findet an zeitweis zu stark erbitzten Stellen eine secundäre Reaction statt, welcher andere Verbindungen, namentlich Essigsäure, ihre Entstehung verdanken. Thatsächlich bleibt in den Retorten bei richtig geleiteter Operation nur ein ganz dünner Kohlenbeschlag und findet eine eigentliche Verkohlung der Masse überhaupt nicht statt.

Um vorgenannten Schluss über jeden Zweifel zu erheben, kochte ich Brenztraubensäure acht Stunden am Rückflusskühler. Während am Anfange der Operation die Flüssigkeit glatte Siedeerscheinungen zeigte, verdickte sie sich nach und nach immer mehr, wurde dunkler und nahmen die Oelstreifen beträchtlich ab. Während des ganzen Vorgangs entweicht Kohlensäure, welche von vorgelegtem Barythydrat absorbirt wurde. Ein anderes Gas tritt nicht auf. Gegen das Ende der Operation bemerkte ich über der noch siedenden Flüssigkeit das Herumfliegen kleiner Flitterchen, ein sicheres Zeichen, dass ein leicht

fest werdender Körper vorliegt. Nacb dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem dunkeln Harz, mit genau dem Aussehen, wie die Rückstände, welche man beim Fractioniren der Brenztraubensäure gewinnt. Beim Versuch dasselbe zu destilliren erhob sich nnr ein Tropfen und zog ich daher seine Behandlung mit Wasser vor. Beim Auskochen damit erzielte ich eine Säurelösung, aus welcher ich mit leichter Mühe krystallisirte Brenzweinsäure, Uvinsäure, identisch mit Pyrotritarsäure und kleine Mengen Essigsänre gewinnen konnte. Brenzweinsäureanhydrid wird bei diesem Versuch nicht gebildet. Die Hauptmasse der Brenztraubensäure war indessen in ein beim Erwärmen flüssig, beim Erkalten fest werdendes Harz verwandelt worden. Dieses löst sich beim längeren Kochen mit Barythydrat nnr zum Theil und scheidet die Lösung beim Ansäuern einen flockigen, gelben Körper ab. Denselben habe ich wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt, wenn ich den beim Fractioniren der Brenztraubensäure bleibenden Rückstand in Alkali aufnahm und die erzielte Lösung mit Säure versetzte. Seiner unangenehmen Eigenschaften wegen habe ich ihn nicht untersucht.

Aus diesem Versuch ergiebt sich unzweideutig, dass die Zersetzung der Weinsäure bei der Destillation in geeigneten Bedingungen, theoretisch nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Dieser Fall ist daher analog der Bildung von Citraconsänre (Anhydrid) und Itaconsäure ans Citronensäure:

$$C_6H_8O_7 = C_5H_6O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Die Zersetznng der Weinsäure ist sogar ein viel klarerer Process als die der Citronensäure, da wir die Constitution des Ausgangkörpers nnd des gebildeten Prodnktes mit angenäherter Sicherheit kennen. Er nnterscheidet sich von demselben indessen wesentlich darin, dass bei der Destillation der Citronensäure die Wasserabspaltnng zuerst erfolgt nnd Aconitsäure gebildet wird. Bei der Weinsäure wird ebenfalls Wasser abgeschieden und Anhydrid gebildet, aber die Entstehung der Brenztraubensäure aus Glycerinsänre zwingt uns zur Annahme, dass die Kohlensäureabgabe vor der in dem Processe maassgebenden Wasserabspaltuug erfolgen kann. Wir haben:



und sind demnach berechtigt, die Glycerinsäure als Zwischenstufe anzunebmen. Nun zersetzt sich diese Sänre schon bei 140° C. nnter

Bildung eigenthümlicher, wahrscheinlich anhydridartiger Produkte, woraus mir hervorzugehen scheint, dass die Brenztraubensäure ihre Bildung einem sowohl aus der Weinsäure als auch der Glycerinsäure entstehenden identischen Produkte verdankt.

Setzt man ein Gemenge gepulverter Weinsäure mit überschüssigem Barythydrat Wochen lang einer Temperatur von 100—110° C. aus, so gelingt es, die Abspaltung von Kohlensäure und die Bildung eigenthümlicher in Aether löslicher Produkte von unangenehmen Geruch nachzuweisen, Glycerinsäure wird nicht gebildet.

Bonn, 6. Mai 1876.

---

184. E. v. Gorup und H. Will: Fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

(Dritte Mittheilung.[1])

(Eingegangen am 5. Mai; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen diastatischer und peptonbildender Fermente in den Pflanzen mussten unsere Aufmerksamkeit auf die von J. D. Hooker in seinem Vortrage auf der brittischen Naturforscherversammlung in Belfast (Nature Vol. X, No. 353, p. 366) gemachten höchst merkwürdigen Mittheilungen über die eiweissverdauende Kraft des Nepenthessecretes lenken; denn dass es sich hier ebenso wie bei den von uns nachgewiesenen peptonbildenden Fermenten um Fermentwirkung handelte, konnte nicht wohl bezweifelt werden. Hooker fand, dass die von zahlreichen Drüsen im Inneren des Schlauches verschiedener Species von *Nepenthes* („Kannenschlauch") secernirte Flüssigkeit, welche nach seinen Beobachtungen stets sauer reagirte, auf Eierweiss, rohes Fleisch, Faserstoff und Knorpelsubstanz verdauend, d. h. lösend wirkte. In allen Fällen fand er diese Wirkung sehr deutlich, in manchen geradezu überraschend. Er beobachtete weiterhin, dass die Wirkung eine weniger energische war, wenn er die aus den Kannen (Schläuchen) entleerten Flüssigkeiten in Glasgefässen mit den zu verdauenden Substanzen in Berührung brachte, wie dann, wenn er die letzteren in die Flüssigkeit der Schläuche einer lebenden Pflanze eintauchte. Auch fand er, dass die Auflösung ohne alle Fäulnisserscheinungen erfolgt. Hooker hält es nach seinen Beobachtungen für wahrscheinlich, dass eine wie Pepsin wirkende Substanz von der inneren Wand des Schlauches abgegeben wird, aber vorzugsweise, nachdem thierische Substanzen in die saure Flüssigkeit gelangt sind. Nach seiner Ansicht würde dem-

[1]) Vergl. diese Ber. VII, 1478; VIII, 1510.

nach ein wirksames Secret von gereizten Drüsen secernirt werden. Ueber die Art der Lösung der Eiweisskörper, ob sie als solche gelöst werden, oder ob in den Lösungen unverdaute Eiweisskörper nicht mehr vorhanden sind, scheint Hooker Versuche nicht angestellt zu haben. Bei dieser Sachlage nahmen wir uns vor, sobald wie uns Material zu Gebote stand, das Nepenthessecret in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, nicht als ob wir in die Angaben Hooker's irgend welches Misstrauen setzten, unsere bereits gewonnenen Erfahrungen liessen uns vielmehr ihre Richtigkeit voraussetzen, wohl aber um das Verhalten des Nepenthessecretes mit jenem der von uns aus verschiedenen Pflanzen erhaltenen peptonbildenden und diastatischen Fermente genauer zu vergleichen. Herrn Reess, der uns vom Anbeginne unserer Untersuchungen mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit durch Rath und That hülfreich zur Seite stand, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern aufrichtigsten Dank sagen, verdanken wir auch in diesem Falle das zur Untersuchung erforderliche Material. Er erhielt es durch die Gefälligkeit des Herrn Gaerdt, Inspector der Borsig'schen Gärten in Moabit und wurde die Aufsammlung und Verwahrung des Secrets unter Mitwirkung des Hrn. Bretschneider, z. Z. in Berlin, bewerkstelligt. Das Secret wurde in der Art gewonnen, dass die gefüllten Kannen verschiedener Nepenthesspecies, hauptsächlich *Nepenthes phyllamphora* Willd. und *N. gracilis* Korth. von Zeit zu Zeit entleert wurden, und zwar wurde beim Sammeln das Secret solcher Kannen, in welche bereits Insecten eingedrungen waren, und deren Inhalt Insectenreste enthielt, von jenem, welches frei von Insecten erschien, getrennt aufgefangen. Die so gewonnenen Secrete kamen uns in reinen, wohlverwahrten und versiegelten Gläschen zu.

Die darin enthaltene Flüssigkeit war nahezu farblos, schwach opalisirend bis ganz klar, völlig geruchlos und von verschiedener Consistenz. Der Inhalt einiger Gläschen war mehr dückflüssig, der anderer rein wässrig dünnflüssig. Ein irgendwie ausgesprochener Geschmack war nicht wahrzunehmen. Die Flüssigkeit aus nicht gereizten Drüsen stammend reagirte neutral oder höchstens kaum bemerklich sauer, jene ausgereizten Drüsen aber röthete Lakmus entschieden. Die Röthung des Papieres verschwand beim Liegen an der Luft nicht vollständig. Wir erwähnen dieses Umstandes insbesondere deshalb, weil Hooker das Nepenthessecret stets sauer reagirend fand.

Zu den Verdauungsversuchen wurde mit Bezugnahme auf Hooker's Vermuthung, wonach die wie Pepsin wirkende Substanz erst dann secernirt würde, nachdem thierische Stoffe, z. B. Insecten in die Kannen gelangt sind, zunächst das Secret aus gereizten Drüsen, dann aber auch jenes aus nicht gereizten verwendet, nachdem bei ersterem die darin enthaltenen Insectenreste durch Coliren entfernt waren.

I. Versuche mit aus gereizten Drüsen stammenden Secrete.

1) Nach der Grünhagen'schen Methode durch höchst verdünnte Salzsäure (2 pr. m. Säuregehalt) zur Gallerte aufgequollenes Fibrin aus Ochsenblut, von der anhängenden Salzsäure durch Pressen möglichst vollständig befreit, verhielt sich gegen das Secret folgendermaassen. Eine Flocke in das Secret gebracht, löste sich darin bei einer Temperatur von 40° C. in ¾ bis 1 Stunde nahezu vollständig zur schwach opalisirenden Lösung auf. Beträgt die Temperatur 20° C., so erfolgt die Lösung erst innerhalb 2 Stunden, ist aber ebenso vollständig. Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure von 0.2 pCt. Säuregehalt beschleunigt die Lösung so sehr, dass sie schon in ¼ Stunde erfolgt. Vergleichende Versuche mit nach der Wittich-Hüfner'schen Methode aus Schweinsmagen gewonnener Pepsinlösung zeigten, dass hier die Wirkung nicht rascher und nicht vollständiger war, wie bei dem Nepenthessecrete. Nach zweistündiger Einwirkung des Secretes auf das Fibrin blieben die filtrirten Lösungen beim Kochen völlig klar, wurden weder durch Mineralsäuren, noch nach Zusatz von Essigsäure durch Ferrocyankalium gefällt, wohl aber durch Sublimat, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure. Mit Natronlauge und höchst verdünnter Kupfersulfatlösung gaben sie prachtvoll rein und gesättigt rosarothe Färbung (Biuretreaction). Die letztere war ebenso intensiv wie bei durch Pepsin verflüssigtem Fibrin.

Controlversuche mit verdünnter Salzsäure (2 p. m. Säuregehalt) und gallertigem Fibrin gaben wie in allen früheren Fällen völlig negative Resultate. Ebenso verhielt sich das Secret selbst gegen obiges Reagensnegativ.

2) Kleine Scheibchen von geronnenem Hühnereiweiss mit dem Secrete und ein oder zwei Tropfen höchst verdünnter Salzsäure in Wechselwirkung gebracht, erschienen nach 24 stündiger Einwirkung bei 20° C. an den Kanten angegriffen und durchscheinend. Das Filtrat gab mit Natronlauge und verdünnter Kupfersulfatlösung deutliche Biuretreaction (rosarothe Färbung).

3) Rohes Fleisch in derselben Weise behandelt, wurde bald an den Kanten durchscheinend, quoll etwas und ging theilweise in Lösung ohne alle Fäulnisserscheinungen. Nach 48stündiger Einwirkung war eine weitere Veränderung nicht mehr zu bemerken. Das Filtrat blieb beim Kochen klar, gab mit Essigsäure versetzt, mit Ferrocyankalium keine Fällung, wurde aber durch Sublimatlösung und durch Gerbsäure gefällt. Phosphorwolframsäure gab eine im Ueberschusse des Fällungsmittels verschwindende Trübung. Natronlauge und verdünnte Kupfersulfatlösung gab einen geringen blauen Niederschlag. Nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, erschien die darüber stehende Flüssigkeit deutlich blassrosa gefärbt.

4) Legumin in gleicher Weise behandelt, erschien nach 24stündiger Einwirkung bei 20° C. etwas gequollen und an den Kanten durchscheinend. Das Filtrat gab die Biuretreaction sehr entschieden.

5) Leim (Knochenleim) mit dem Secrete und ein paar Tropfen der mehrerwähnten verdünnten Salzsäure übergossen, hatte sich bei mittlerer Temperatur nach 24stündiger Einwirkung nahezu vollständig aufgelöst. Die filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt, gelatinirte nicht, sondern behielt die Consistenz eines dicken Syrups, hatte mithin die Gelatinirungsfähigkeit verloren.

6) Wurde dünner Stärkekleister mit dem Secrete vermischt und die Mischung 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 20—30° C. sich selbst überlassen, so findet keinerlei Einwirkung statt. Das Filtrat ist optisch inactiv, reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit nicht, selbst nicht beim Kochen, und enthält mithin keinen Zucker.

II. Versuche mit aus nicht gereizten Drüsen stammenden Secreten.

Die Wirkung dieses, wie bereits bemerkt, neutral reagirenden Secretes wurde zunächst an gequollenem Fibrin studirt. Auch hier wurde das gallertiggequollene Fibrin so lange ausgewaschen, bis die saure Reaction nahezu völlig verschwunden war. Flocken von diesem Fibrin in das Secret gebracht, erlitten innerhalb mehrere Stunden bei 20 bis 30° C. keine bemerkliche Veränderung. Nach 24stündiger Einwirkung schien sich das Fibrin etwas contrahirt zu haben, aber von Lösung war keine Rede. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung einen blauen Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit zeigte einen kaum bemerkbaren Stich ins Rosarothe. Anders verhielt sich die Sache wenn dem Gemisch von Fibrinflocken und neutralem Secrete 2—3 Tropfen der mehrerwähnten höchst verdünnten Salzsäure zugesetzt waren. Dann löste sich das Fibrin bis auf einen ganz geringen häutigen Rest innerhalb 1½ Stunden, und verhielt sich die Lösung in allen Stücken so, wie die durch ursprünglich schon saures Secret vermittelte. Versuche über die Natur der Säure des gereizten Secretes anzustellen, verbot die beschränkte Menge des Materials. Salzsäure dürfte aber jedenfalls auszuschliessen sein. Da nun der Eine von uns in dem Secrete von *Drosera rotundifolia* Ameisensäure neben höheren Fettsäuren (wahrscheinlich Propionsäure oder Buttersäure) nachgewiesen hatte[1]), studirten wir zunächst das Verhalten der mit Ameisensäure schwachangesäuerten neutralen Secretes. Der Erfolg war ein geradezu überraschender. Bringt man aufgequollenes, von der anhängenden Salzsäure sorgfältig

[1]) M. Rees und H. Will, Bot. Zeit. 1875, No. 44, p. 713. (Einige Bemerkungen über fleischfressende Pflanzen.)

befreites Fibrin in das Secret und fügt 3 bis 4 Tropfen verdünnter Ameisensäure hinzu, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan Lösung. Nach kurzer Zeit sind von den Fibrinflocken kaum bemerkbare häutige Reste übrig. Bei der höchst vorsichtigen Neutralisation des Filtrates mit verdünnter Natronlauge entsteht ein sehr geringes Neutralisationspräcipitat. Wurde dieses durch Filtration entfernt, so gab die Lösung keine der für Eiweisskörper characteristischen Reactionen mehr, die Biuretreaction aber in grosser Intensität. Controlversuche mit Ameisensäure und Fibrin allein ergaben starkes Aufquellen des Fibrins zu einer geléeartigen Masse mit partieller Lösung desselben. Die filtrirte Lösung lieferte ein sehr starkes Neutralisationspräcipitat, und Natronlauge und verdünnte Kupfersulfatlösung riefen keine rosarothe, sondern rein blaue Färbung in der Lösung hervor.

Versuche, bei welchen die neutralen Secrete mit Essigsäure und mit Propionsäure angesäuert wurden, ergaben ähnliche Resultate, wie die Versuche mit dem an und für sich sauren Secrete, d. h. die Wirkung der Säuren ist eine schwächere, wie jene der Ameisensäure. Unter gleichen Bedingungen ist die Wirkung der Propionsäure wieder schwächer, wie jene der Essigsäure. Bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. ist das Fibrin erst nach 2 bis 3 Stunden völlig gelöst. Auch waren in der filtrirten Lösung vorwiegend noch Eiweisskörper enthalten und gab die Lösung die Biuretreaction nur sehr schwach. Viel günstigere Erfolge wurden unter Anwendung von Aepfelsäure und der Citronensäure erzielt. Beim Ansäuern des Secretes mit der erstgenannten Säure wurde das Fibrin bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 10 Minuten nahezu völlig gelöst. Wurde das Filtrat sofort nach der Lösung auf Peptone geprüft, so war die Biuretreaction zwar schon erkennbar, aber schwach. Wurde dagegen die Prüfung auf Eiweisskörper und Peptone erst nach etwa 2 Stunden vorgenommen, so war das Neutralisationspräcipitat nur sehr gering und die Biuretreaction war entschieden deutlicher.

Noch wirksamer wie die Aepfelsäure erwies sich die Citronensäure. Nach zweistündiger Einwirkung des Verdauungsgemisches auf gequollenes Fibrin, welches übrigens bereits in weit kürzerer Zeit in Lösung gegangen war, gab die filtrirte Lösung ein nur sehr geringes Neutralisationspräcipitat mehr, aber eine intensive Biuretreaction, wie bei der Anwendung von Ameisensäure. Controlversuche mit Aepfelsäure und Fibrin und Citronensäure mit Fibrin allein gaben völlig negative Resultate. Aus der von uns wiederholt beobachteten Erscheinung, dass die erhaltenen Lösungen, sofort nach der Lösung geprüft, noch viel Eiweisskörper als solche enthalten, während bei längerer Einwirkung des Secretes die Reactionen der Eiweisskörper

allmählig verschwinden und jenen der Peptone Platz machen, scheint hervorzugehen, dass die Peptonbildung ein zweites, und nicht das erste Stadium der Einwirkung des Fermentes bezeichnet, doch wären zur endgültigen Erledigung dieser Frage eingehende Untersuchungen nöthig.

Mit den vorstehenden Beobachtungen mussten wegen der beschränkten Menge des Materials für jetzt unsere Untersuchungen ihren Abschluss finden. Von besonderem Interesse wäre die Ermittelung der Natur der freien Säure des sauren Secretes und die Isolirung des darin enthaltenen peptonbildenden Fermentes. Vielleicht dass es gelingt, uns die zu derartigen Versuchen nöthigen Mengen von Secret zu verschaffen. Unsere Beobachtungen bestätigen aber nicht nur die Hooker'schen Angaben über die verdauende Kraft des Nepenthessecretes in allen Punkten, sondern sie lehren gleichzeitig, dass es sich hier so wie bei anderen von uns im Pflanzenreiche nachgewiesenen Fermenten um wahre Peptonwirkungen handelt, und zwar um so energische und gleichzeitig denjenigen des thierischen Pepsins so analoge, dass wir den sauren Saft der Nepenthesschläuche geradezu als eine pflanzliche Pepsinlösung zu bezeichnen, keinen Anstand nehmen. So wie Pepsin allein ohne Gegenwart freier Säure keine verdauende Wirkungen ausübt, so auch das neutrale Secret von Nepenthes. So wie Pepsinlösungen keine diastatischen Wirkungen ausüben, so auch das saure Nepenthessecret, und so wie endlich Magensaft und saure Pepsinlösungen auf Leim nicht einfach lösend wirken, sondern denselben in Leimpeptone, d. h. eine Substanz verwandeln, welche die Gelatinirungsfähigkeit des Leims nicht besitzt (de Bary, Metzler, Fede, Schweder), so wirkt auch das Nepenthessecret, wenn sauer, auf Leim nicht einfach lösend, sondern gleichzeitig umsetzend.

185. E. Schunk und H. Roemer: Ueber Anthrapurpurin und Flavopurpurin.

(Eingegangen am 8. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In unserer vorigen Mittheilung beschrieben wir einige Substitutionsprodukte der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure, um die Verschiedenheit der beiden Körper auch in ihren Derivaten zu zeigen. Wir theilen heut einige Versuche mit, die in der Richtung unternommen worden sind, die Rolle, welche diese Substanzen bei der Fabrikation des Alizarins spielen, festzustellen. Es fragte sich einerseits, wie sie sich bilden, andererseits, ob sie durch fortgesetzte Einwirkung von Alkali in Alizarin übergehen, oder, was das wahrscheinlichste war, ob sie Oxydationsprodukte, also Purpurine liefern.

Wir haben nun gefunden, dass jede der beiden Säuren ein Purpurin liefert und zwar die Isoanthraflavinsäure das Anthrapurpurin wie es Perkin beschreibt, und die Anthraflavinsäure ein neues Purpurin, welches wir vorläufig Flavopurpurin nennen wollen.

Die Angabe des Einen [1]) von uns, nach welcher die Anthraflavinsäure durch Schmelzen mit Aetzkali in Alizarin übergeht, ist hiernach zu berichtigen.

Einwirkung von Kalihydrat auf Isoanthraflavinsäure.

Erhitzt man die wässerige Lösung des Kalisalzes dieser Säure mit Aetzkali, so geht die anfangs rothe Farbe nach und nach in eine violette über, besonders schnell, wenn die Temperatur nahe der des schmelzenden Kalis ist. Wenn die Intensität des Violetts nicht mehr zunimmt, wird die Operation unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Es fällt ein gelber, gelatinöser Niederschlag, der zur Entfernung etwa unangegriffener Isoanthraflavinsäure mit kaltem Barytwasser behandelt wird. Der zurückbleibende Lack, mit Salzsäure zersetzt, giebt reines Anthrapurpurin, welches, aus Alkohol krystallisirt, leicht in langen, orangefarbenen Nadeln erhalten werden kann.

Dass wir es mit einem Trioxyanthrachinon zu thun hatten, zeigte überdies noch folgende Analyse:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_5(OH)_3$.
C	65.31	65.62
H	3.28	3.12.

Die Eigenschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie Perkin angiebt [2]). Wir stellen sie etwas ausführlicher weiter unten denen des neuen Purpurins gegenüber.

Der Schmelzprocess geht sehr glatt von statten. Man erhält fast die theoretische Ausbeute an Anthrapurpurin.

Einwirkung von Kalihydrat auf Anthraflavinsäure.

Diese Säure scheint schwieriger von Kali angegriffen zu werden als die Isosäure. Auch tritt theilweise Verkohlung ein. Dies ist jedoch zu vermeiden, wenn man anstatt zu schmelzen starke Kalilauge unter Druck anwendet, also nicht eine so hohe Temperatur braucht.

Die der Reaction entgangene Anthraflavinsäure wird durch Kochen mit Barytwasser entfernt. Das gebildete Flavopurpurin ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln.

Die Analyse zeigte die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_5$.

---

[1]) E. Schunk, Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester 1871, 183.

[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. Ser. 2, Vol. XI, 425.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14} H_8 O_5$.
C	65.35	65.62
H	3.33	3.12.

Eigenschaften

des Anthrapurpurins.	*des Flavopurpurins.*
Krystalle:	
Orangefarbene Nadeln. Wasserfrei.	Goldgelbe Nadeln. Wasserfrei.
Leicht löslich in kochenden Alkohol [1]).	Leicht löslich auch in kaltem Alkohol.
In kochendem Wasser wenig löslich.	Wenig löslich.
Die Lösung wird bei anhaltendem Kochen roth.	Die Lösung bleibt beim Kochen gelb.
In Aether schwer löslich.	Ebenso.
Löslich in kochendem Eisessig, beim Erkalten in sternförmig gruppirt. Nadeln krystallisirend.	Ebenso.
In concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich.	In concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löslich.
In Kalilauge mit violetter Farbe löslich. Der Ton ist aber röther wie der einer alkoholischen Alizarinlösung.	In Kalilauge mit Purpurfarbe löslich, röther wie Anthrapurpurin, jedoch nicht so roth wie Purpurin. Beim Verdünnen oder Zusatz von nur wenig verdünntem Alkali erscheint die Lösung rein roth. Die Farbe vergeht nach längerem Stehen.
Schwer löslich in heissem Barytwasser mit violetter Farbe.	In heissem Barytwasser nur wenig löslich mit rothvioletter Farbe.
Die Lösung zeigt Absorptionsbänder.	Die Lösung zeigt in dicker Schicht Bänder.
Löslich in Ammoniak mit violetter Farbe. Die Lösung zeigt kleine Bänder.	Löslich in Ammoniak mit gelbrother Farbe. Die Lösung zeigt keine Bänder.
Löslich in Natriumcarbonat mit violeter Farbe.	Löslich in Natriumcarbonat mit gelbrother Farbe.
Alkoholisches Bleiacetat giebt einen purpurfarbenen Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssigem Bleiacetat mit violetter Farbe auflöst.	Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothbraunen Niederschlag, nur in überschüssigem Bleiacetat sehr wenig mit rother Farbe löslich.

[1]) Perkin beschreibt das Anthrapurpurin als schwer löslich, und wir fanden dies an einer Probe, die von ihm herrührt, bestätigt. Wahrscheinlich ist dies Verhalten einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben. Für diese sprechen seine Analysen und die geringe Krystallisationsfähigkeit seines Produktes, welches fast amorph aussieht.

Eigenschaften

des *Anthrapurpurins.*	des *Flavopurpurins.*
Alkoholisches Kupferacetat giebt eine schön violette Lösung.	Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Lösung.
In Alaun wenig löslich.	Ebenso.
Schmelzpunkt über 330°.	Ebenso.
Sublimirt in orangefarbenen Nadeln.	Sublimirt in langen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln.
Färbt Beizen an.	Ebenso.
Die alkalische Lösung giebt zwei Absorptionsbänder, die dieselbe Lage haben wie die des Alizarins.	Die alkalische Lösung giebt ebenfalls zwei Bänder, aber etwas entfernter vom Roth, ferner einen breiten Streifen im Blau.

Um uns zu überzeugen ob die eben erwähnten Reactionen nicht durch kleine Mengen einer Verunreinigung alterirt worden sind, haben wir die beiden Purpurine in die Acetylverbindungen verwandelt, dieselben nun krystallisirt bis sie einen constanten Schmelzpunkt hatten, und aus diesem durch alkoholisches Kali die Purpurine wieder gewonnen. Die Reactionen waren dieselben geblieben.

Die Identität des aus der Isoanthraflavinsäure erhaltenen Purpurins mit dem von Perkin beschriebenen Anthrapurpurin haben wir ferner durch die Vergleichung der Acetylverbindungen festgestellt. Sie haben beide dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt.

Eine Atomgewichtsbestimmung ergab folgende Zahl.

Gefunden.

66.80 pCt. Anthrapurpurin.

Die Zersetzung von Triacetylanthrapurpurin nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5 + 3H_2O = C_{14}H_8O_5 + 3C_2H_4O_2$$

würde liefern an Anthrapurpurin =

67.01 pCt.

Die Vermuthung von Perkin, dass sich Anthrapurpurin aus Isoanthraflavinsäure bildet, ist also hierdurch bewiesen.

Das Flavopurpurin ist das vierte bekannte Pupurin. Es ist sehr leicht durch sein Spectrum von den anderen zu unterscheiden. Bei der immerhin grossen Aehnlichkeit dieser Körper und in Anbetracht der noch zu erwartenden hielten wir es für angemessen, die Eigenschaften ausführlich mitzutheilen.

Was nun die Entstehung der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure anlangt, so verdanken wir die Aufklärung darüber einer Privatmittheilung des Hrn. Caro (Mannheim). Nach dieser entstehen diese beiden Bioxyanthrachinone aus zwei verschiedenen Anthrachinonbisulfosäuren durch gemässigte Einwirkung von Alkali; bei stärker bilden sich Anthrapurpurin resp. Flavopurpurin. Hr. Caro hat uns

eine kleine Probe dieser beiden Sulfosäuren übergeben, und wir hatten so Gelegenheit nns zu überzeugen, dass die Reaction, genau wie er nns mittheilte, in folgenden Phasen verläuft:

α-Anthrachinonbisulfosäure,
Anthraflavinsänre,
Flavopurpurin

und andererseits:

β-Anthrachinonbisulfosäure,
Isoanthraflavinsäure,
Anthrapurpurin.

Anf die unglückliche Nomenclatur kommen wir später zurück.

Hr. Caro hat nns in liebenswürdiger Weise eine grössere Menge dieser beiden interessanten Sulfosäuren in Aussicht gestellt. Sie sind bei Weitem das bequemste Material für die Darstellung der beiden eben beschriebenen Purpurine und ihrer entsprechenden Bioxyanthrachinone, wir hoffen daher bald unsere Mittheilungen hierüber vervollständigen zu können.

Ferner werden wir noch die Nitroverbindungen der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure beschreiben nnd sie mit dem Anthraflavon vergleichen.

Manchester, 3. Mai 1876.

---

186. John Stenhouse und Charles E. Groves: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Faraday[1]) hat vor vielen Jahren beobachtet, dass beim Erhitzen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch zweier Sulfosäuren sich bildet. Diese Säuren gaben Barytsalze, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass das eine von ihnen beim Erhitzen mit Flamme brannte, während das andere nur verkohlte. — Merz und Weith, welche diese Säuren genau untersuchten[2]), fanden, dass wenn Schwefelsäure (400 Grm.) mit überschüssigem Naphtalin (500 Gr.) acht Stunden lang auf 160° erhitzt wurde, das Produkt, ausser „unverändertem Naphtalin" fast ganz aus β-Naphtalinsulfosänre besteht, mit Spuren der α-Sulfosäure und der Disulfosäure. Bei Untersuchung des von diesen Chemikern für „unverändertes Naphtalin" gehaltenen Theils fanden wir indess, dass es eine verhältnissmässig grosse Menge von in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen

[1]) Phil. Trans. 1826, 140.
[2]) Diese Ber. III, 195, und Zeitschr. Chem. VI, 169.

enthielt, aus denen es uns nach wenigen vorläufigen Versuchen gelang, drei bestimmte krystallinische Körper zu isoliren.

Um befriedigende Resultate zu erhalten und die nachfolgende Reinigung der Körper zu erleichtern, ist es nöthig, reines Naphtalin anzuwenden. Es kann dies erhalten werden durch mehrstündiges Erhitzen des reinsten, im Handel vorkommenden Naphtalins mit einem kleinen Procentsatz Schwefelsäure auf etwa 180°, Destillation der resultirenden schwarzen Masse im Dampfstrom und Wiederholen dieses Processes, bis der Kohlenwasserstoff sich bei 100° in einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure ohne die geringste Färbung auflöst. Ein Gemisch von 8 Theilen des Kohlenwasserstoffs mit 3 Theilen Schwefelsäure wird dann in einer weiten Retorte auf 180° erhitzt. Nach Verlauf von zwei bis drei Stunden beginnt Wasser zu entweichen, und das Quecksilber im Thermometer fällt, so dass es nöthig ist, die Hitze zu steigern, um die Temperatur constant zu erhalten. In diesem Stadium scheint eine Reaction einzutreten, welche eine bis zwei Stunden fortdauert, begleitet vom Austritt einer beträchtlichen Menge Wasser, welches überdestillirt. Ungefähr eine Stunde später geht kein Wasser mehr über, man nimmt dann die Flamme weg und lässt die Retorte und ihren Inhalt auf 100° abkühlen; sodann werden vier Theile kochenden Wassers hinzugefügt und die Mischung in eine Schale oder ein anderes passendes Gefäss ausgegossen. Bei Untersuchung des erkalteten Produkts findet man es aus zwei Schichten bestehend; die untere ist eine schmutzig grüne, teigige Krystallmasse, von fast reiner β-Sulfonsäure, während der obere feste Kuchen von blassbräunlich-gelber Farbe aus den neuen Schwefelverbindungen besteht, gemischt mit einem Ueberschuss von Naphtalin. Der solide Kuchen wird von den Krystallen der Säure getrennt und in gewöhnlicher Weise der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Naphtalin geht dann mit dem Wasserdampf über und hinterlässt auf dem Grund des Wassers in dem Destillirgefäss eine Oelschicht, die indess beim Erkalten fest wird.

Naphtalin-Sulfone. — Der geeignetste Weg, die Sulfone in krystallinischem Zustande aus diesem Kuchen zu erhalten, ist, ihn zu pulvern und mit Schwefelkohlenstoff auszukochen, indem man heiss filtrirt und den ungelösten Theil mit Schwefelkohlenstoff auswäscht, bis das Filtrat farblos durchläuft. Die Lösung, wenn genügend concentrirt, setzt beim Stehen harte, prismatische Krystalle von α-Naphtalin-Sulfon in beträchtlicher Quantität ab, vermischt indess mit knäulförmigen, aus Nadeln bestehenden Massen, von denen sie mechanisch oder durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff getrennt werden können. Die α-Sulfonverbindung ist sehr leicht durch abwechselnde Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln zu reinigen, und schmilzt dann bei 123° C. Der

Analyse unterworfen gab sie genau der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$ entsprechende Zahlen. Sie ist farblos und unlöslich in Wasser, aber ziemlich löslich in siedendem Alkohol, aus dem sie grösstentheils beim Erkalten in undurchsichtigen Warzen und durchsichtigen Platten krystallisirt. Sie ist auch mässig löslich in Aether und in heissem Schwefelkohlenstoff, aus welchem letzteren sie in compacten, durchsichtigen, schiefen Prismen krystallisirt. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, aber nur sehr wenig löslich in Petroleum. Heisse concentrite Schwefelsäure löst sie, offenbar eine Sulfonsäure bildend, während mit Salpetersäure die Sulfoverbindung ein leicht schmelzbares Nitroderivat bildet, das aus heissem Alkohol in krystallinischem Zustand erhalten werden kann. Während Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf die Verbindung nicht einwirken, so oxydirt sie eine Lösung von Chromsäure in Eisessig leicht. Bei Zusatz von Wasser zu der Lösung wird eine hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz abgeschieden.

Der nach Behandlung des Rohprodukts mit Schwefelkohlenstoff unlöslich gebliebene Theil besteht fast gänzlich aus β-Naphtalinsulfon und kann leicht durch wenige Krystallisationen aus Alkohol gereinigt werden, obwohl es einigermassen schwierig ist, ihn frei von jeder Spur von Farbe zu erhalten. Die Büschel und Nadeln, welche aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung neben der α-Sulfonverbindung auskrystallisiren, bestehen ebenfalls aus β-Naphtalinsulfon. Im reinen Zustand krystallisirt sie aus siedendem Alkohol, in dem sie nur wenig löslich ist, in farblosen, seidenartigen Nadeln. Sie schmilzt bei 177° und die Resultate der Analysen zeigten ihre Isomerie mit dem α-Sulfon. Wie diese hat sie die Formel $C_{20}H_{14}SO_2$. Die β-Sulfonverbindung ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleum, Schwefelkohlenstoff oder kaltem Benzol, obwohl ziemlich löslich in heissem Benzol und in Eisessig. Sie löst sich in heisser concentriter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, und bei gelindem Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 schmilzt sie zunächst zu einer orange-gelben Oelschicht, die sich dann schnell in der heissen Säure auflöst. Wenn man jetzt die Lösung erkalten lässt, so wird der grösste Theil des Nitroderivats als ein Oel niedergeschlagen, welches nach einiger Zeit erstarrt, dagegen wenn die heisse, saure Lösung mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.35 verdünnt, ein oder zwei Minuten gekocht und zum Abkühlen hingestellt wird, so fällt der neue Körper in mikroskopischen Krystallen nieder. Diese sind nur sehr wenig löslich sowohl in Alkohol wie in Eisessig und Benzol. Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure bildet er einen Amidokörper. Die β-Sulfonverbindung wird wie ihr Isomeres nicht von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure angegriffen, während Chromsäure und Eisessig sie sofort oxydirt; Zusatz von Wasser fällt dann einen hellgelben in Alkohol leicht löslichen Körper.

Es wurde von dem Einen von uns vor einigen Jahren[1]) festgestellt, dass Phenylsulfid $C_{12}H_{10}S$ bei Behandlung mit Oxydationsmitteln leicht in Sulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_2$ verwandelt wird. Es schien von Interesse zu versuchen, ob das Naphtylsulfid $C_{20}H_{14}S$ sich in ähnlicher Weise verhalten würde. Zu diesem Zweck wurde etwas α-Naphtylsulfid, welches Hr. H. E. Armstrong uns freundlichst zur Verfügung stellte, mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Substanz wurde rasch oxydirt, aber das Produkt war harzartig und widerstand allen unseren Bemühungen aus ihm irgend einen krystallinischen Körper, ähnlich den oben beschriebenen Sulfonverbindungen, zu erhalten.

Wir hoffen bald in der Lage zu sein, fernere Details hinsichtlich der Eigenschaften und Reactionen der verschiedenen, in dieser Notiz erwähnten Körper zu geben, und auch die andere krystallinische Substanz zu beschreiben, welche die Sulfonverbindungen begleitet, sich aber von ihnen durch ihre ausnehmende Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheidet.

---

187. Ed. Hoffmann: Ueber Hesperidin.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutische Institute der Universität Erlangen.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In No. 1, S. 26 dieser Berichte theilte Hr. Prof. Hilger einige Resultate aus einer von mir im Laufe vorigen Jahres begonnenen und zum vorläufigen Abschluss gebrachten Arbeit[2]) über das Hesperidin mit.

Inzwischen erfuhren wir[3]), dass auch die HH. Paterno und Briosi sich gleichzeitig mit diesem Körper beschäftigten.

Ich war seither in der Lage, meine früheren Arbeiten zu ergänzen und kann nun, wenn auch noch nicht abschliessend, über die Constitution dieses in vieler Beziehung interessanten Bestandtheils verschiedener Citrusarten, so wie über dessen Spaltungsproducte weiteren Aufschluss geben.

Ich habe früher nachgewiesen, dass das Hesperidin, durch Säuren gespalten, in Glycose und einen krystallinischen Spaltungskörper zerfällt, durch Einwirkung von Alkalien dagegen zugleich weitergehende Zersetzung erleidet, indem zunächst eine Säure neben geringen Mengen eines an Zimmtaldehyd erinnernden, flüchtigen Körpers entsteht; ferner

[1]) Proc. Roy. Soc. XIV, 384.

[2]) Sitzungsberichte der physikal.-medicin. Societät, Erlangen 1876.

[3]) Diese Berichte IX, S. 250.

dass schmelzendes Kaliumhydroxyd aus dem Spaltungsproducte des Hesperidins Protocatechusäure bildet.

Der durch Einwirkung von Säuren entstehende Spaltungskörper möge den Namen „Hesperetin“ erhalten, ferner die hieraus durch Einwirkung von Alkalien entstehende Säure mit Hesperetinsäure bezeichnet werden. Von letzterer resp. Protocatechusäure ausgehend werde ich die Constitution des Hesperidins zunächst aufzuklären versuchen.

Hesperetinsäure.

Dieselbe entsteht sowohl direct aus Hesperidin wie aus Hesperetin durch Einwirkung von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung jenes bereits erwähnten, jedoch in äusserst geringer Menge auftretenden, zimmtaldehydartigen Körpers; bei höherer Temperatur erfolgt vollständige Oxydation zu Hesperetinsäure. Zur Darstellung der Hesperetinsäure wird am besten das aus Hesperetin durch Digestion bei 100° gewonnene, in Wasser leicht lösliche Kalisalz (1 Thl. Hesperetin + 3 Thl. Ka HO + 10 Thl. H_2O) mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Säure durch Ueberführen in das gleichfalls lösliche Kalksalz, Entfernen der färbenden Antheile durch Bleiacetat, nochmaliges Fällen durch Essigsäure und Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen.

Der Schmelzpunkt der Hesperetinsäure liegt bei 225°, die Säure sublimirt bei 223°; es zerfällt hierbei ein kleiner Theil zu einem vanillinähnlichen Körper.

Eisenchlorid giebt in wässrigen Lösungen keine Phenolreaction, wird jedoch durch neutrale Salze der Hesperetinsäure zimmtbraun gefällt.

Aus Alkohol krystallisirte Säure lieferte beim Verbrennen:

1) 0.2703	$= CO_2$	= 0.6105;	H_2O	= 0.1295
	C	= 61.5 pCt.;	H	= 5.3 pCt.
2) 0.2495	$= CO_2$	= 0.5650;	H_2O	= 0.1180
	C	= 61.8 pCt.;	H	= 5.4 pCt.
Im Mittel	C	= 61.65 pCt.;	H	= 5.35 pCt.

Das Kalk- und Barytsalz der Hesperetinsäure krystallisirt aus heiss gesättigten Lösungen in kurzen, rhombischen Prismen, das Silbersalz ist in Wasser unlöslich und wurde durch Fällen des Kalk- oder Barytsalzes durch Silbernitrat erhalten.

Ich fand aus diesen Salzen, durch Bestimmen des Rückstandes beim Verbrennen, das Moleculargewicht der Hesperetinsäure als Monocarbonsäure zwischen 195 und 205 schwankend.

Alle drei Salze entwickelten beim Erbitzen einen aromatischen, zu Thränen reizenden, dem Eugenol nicht unähnlichen Geruch.

Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wird die Hesperetinsäure leicht in Protocatechusäure übergeführt, nebenbei entsteht Essigsäure.

Die empirische Formel der Hesperetinsäure wird durch $C_{10}H_{10}O_4$ ausgedrückt:

Berechnet.

C_{10}	120 = 61.9 pCt.	Moleculargewicht = 194
H_{10}	10 = 5.2 -	
O_4	64	
	194.	

Gefunden.

C	61.65	Moleculargewicht = 200
H	5.35.	

Die Constitution der Hesperetinsäure habe ich bislang noch nicht weiter aufklären können. Nur scheint aus der Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen der Hesperetinsäure mit Kaliumhydroxyd, sowie aus dem Auftreten eines vanillinartigen Geruchs beim starken Erhitzen derselben hervorzugehen, dass sie in naher Beziehung zu den Gliedern der Coniferylreihe steht.

Hesperetin.

Diesen bereits früher von mir beschriebenen Spaltungskörper des Hesperidins habe ich seither in grösserer Menge und völlig rein dargestellt.

Es gelang mir dieses nur durch nochmalige Krystallisation aus Aether, der nicht unbeträchtliche Mengen einer harzartigen Masse zurückhält, welche bei der früheren Darstellungsmethode, Fällen der alkoholischen Lösung durch heisses Wasser, nicht zu entfernen war.

Das schön krystallisirende, weisse Hesperetin schmilzt bei 223°. Eisenchlorid erzeugt eine tief braunrothe Phenolreaction; Hesperetin ist von intensiv süssem Geschmack, krystallisirt wasserfrei und ist in Alkohol sowie Aether leicht, und in kaltem Wasser fast unlöslich.

Die Elementaranalyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

1) 0.2520 = CO_2 = 6.5900; H_2O = 0.1075
C = 63.4; H = 4.7

2) 0.2002 = CO_2 = 0.4640; H_2O = 0.0834
C = 63.2; H = 4.6

Als Mittel C = 63.3; H = 4.65.

Der in früheren Verbrennungen von mir etwas höher gefundene C- und O-Gehalt findet in den an C und O reicheren, harzartigen, auch dem Hesperidin äusserst hartnäckig anhängenden Beimengungen seine Erklärung.

Das Hesperetin ist in Alkalien löslich, durch Aether als Phenol daraus nicht entziehbar, durch Bleiacetat fällbar.

Kaliumhydroxyd zerlegt Hesperetin bei 100° ziemlich vollständig in Hesperetinsäure und einem zweiten Componenten, den ich als Phloroglucin erkannte.

Als ich nämlich nach Abscheidung der in Wasser unlöslichen Hesperetinsäure durch Salzsäure nnd Abstnmpfung des Säureüberschusses durch Calciumcarbonat mit Aether ausschüttelte, hinterliess dieser beim Verdunsten ziemlich reine, in Wasser leicht lösliche Krystalle von süssem Geschmack. Dieselben verwitterten beim Trocknen nnd waren in Aether in jedem Verhältnisse löslich; sobald aber die concentrirte ätherische Lösung mit Wasser zusammenkam, krystallisirte ein nun in Aether schwer löslicher wasserhaltiger Körper aus.

Hierdurch gelang es leicht, harzartige und färbende Antheile zu entfernen, welche von dem Aether zurückgehalten werden.

Der in grossen rhombischen Säulen krystallisirende Körper verlor bei 120° in zwei Bestimmungen 25 nnd 26 pCt. Krystallwasser. Phloroglucin $C_6 H_6 O_3 + 2 H_2 O$ enthält 28 pCt.

Eisenchlorid ertheilte wässrigen Lösungen eine tief blau-violette Färbnng.

Bromwasser fällte die charakteristische Tribromverbindnng.

Alkalische Knpferlösnng wurde reducirt. Bei 120° getrocknet erhielt ich ans:

1) 0.2065 Subst.	$= CO_2 = 0.4305$;	$H_2 = 0.0910$
	$C = 57.1$ pCt.;	$H = 4.89$ pCt.
2) 0.1802 -	$CO_2 = 0.3760$;	$H_2O = 0.0800$
	$C = 56.9$ pCt.;	$H = 4.92$ pCt.
im Mittel	$C = 57.0$ pCt.;	$H = 4.9$ pCt.

Phloroglucin enthält:

	Berechnet.		Gefunden.
C_6	72 = 57.15 pCt.	C	57.0 pCt.
H_6	6 = 4.75 -	H	4.9 -
O_3	48		
	126.		

Es ist dadnrch mit aller Sicherheit die Identität des von mir bei der Zersetzung des Hesperetins neben Hesperetinsäure erhaltenen Körpers mit Phloroglncin festgestellt.

Die Zerlegung des Hesperetins in Phloroglucin und Hesperetinsäure lässt sich fast annähernd quantitativ ausführen; ich erhielt im Mittel 28 pCt. Phloroglucin, 55 pCt. Hesperetinsäure und 17 pCt. einer harzigen Masse, die mir unzerlegtes, verharztes Hesperetin zu sein schien, nnd es lässt sich dieser Spaltungsprocess durch folgende Gleichung ansdrücken in völliger Uebereinstimmnng mit der oben gefundenen procentischen Zusammensetzung des Hesperetins:

$$\text{Hesperetin} = O\begin{cases} C_6 H_5 O_2 \\ C_{10} H_9 O_3 \end{cases} + H_2O = C_6 H_6 O_3 + C_{10} H_{10} O_4.$$

Hesperetin, nach der Formel $C_{16} H_{14} O_6$ zusammengesetzt, enthält in Procenten:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{16}	192 = 63.6 pCt.	C	63.3 pCt.
H_{14}	14 = 4.6 -	H	4.6 -
O_6	96		
	302.		

Gleichwie für das Phloretin $O\langle{}^{C_6 H_5 O_2}_{C_6 H_4 . C_3 H_5 O_2}$ wurde auch für Hesperetin $O\langle{}^{C_6 H_5 O_2}_{C_{10} H_9 O_3}$ a priori das Vorhandensein einer Carboxylgruppe angenommen — beide sind jedoch keine Carbonsäuren, enthalten kein an eine Carboxylgruppe gebundenes, durch Metalle vertretbares H-Atom.

Hesperetin zerfällt ferner durch einfaches Erhitzen mit H_2O bei 250° in zugeschmolzenen Röhren in ein in ausgesprochenster Weise nach Vanillin riechendes Zersetzungsprodukt.

Hierüber, wie über die Einwirkung von ClH und JH auf Hesperetin und die durch Oxydation der Hesperetinsäure zwischen dieser und Protocatechusäure entstehenden Zwischenglieder behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Ebenso wie bei der Spaltung des Salicins in Saliretin und Glycose keine Aufnahme von H_2O erfolgt, eine Spaltungsweise, welche neuerdings durch Löwe[1]) auf exact experimentellem Wege auch für das Phloridzin nachgewiesen ist, so ist auch für das Hesperidin nur dann die Aufstellung einer mit den Ergebnissen wiederholter Elementaranalysen in Einklang zu bringenden Formel möglich, wenn dieser Zerfall ebenfalls ohne Eintritt von H_2O gedacht wird:

$$\text{Hesperidin } C_{22} H_{26} O_{12} = C_6 H_{12} O_6 + C_{16} H_{14} O_6;$$

und eine den bis jetzt betrachteten Spaltungs- und Zersetzungsprodukten des Hesperidins Rechnung tragenden Constitutionsformel für dasselbe wäre zunächst:

$$O\langle{}^{C_6 H_5 O_2}_{C_{10} H_{10} O_3} + C_6 H_{12} O_6$$

Phloridzin und Hesperidin gehören zu den Glycosiden, welche nur äusserst schwierig durch Einwirkung verdünnter Säuren zerlegt werden. Der Zerfall des Salicins in Saliretin und Glycose lässt sich durch Vereinigung zweier Molecüle der Spaltungskörper zu

[1]) Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie. 1876, I. Heft.

Saliretin und Austritt von H_2O erklären — dagegen für Hesperidin und Phloridzin, bei denen 2 Benzolkerne mit Glycose in Bindung stehen, kaum so einfache Deutung zu.

Für die obige Molecularformel des Hesperidins $C_{22}H_{26}O_{12}$ beträgt der Kohlenstoffgehalt 54.9 pCt., der Wasserstoffgehalt 5.4 pCt., gegenüber von mir bei mehrfach wiederholten Verbrennungen gefundenen 55 pCt. und 5.7 pCt. nach dem Trocknen bei 150°.

Allerdings ist die früher von mir gefundene, sich abspaltende Glycosemenge etwas zu gross für obiges Moleculargewicht; da ich jedoch inzwischen nachgewiesen habe, dass der Spaltungskörper des Hesperidins bei höherer Temperatur in das gleichfalls reducirende Phloroglucin zerfällt, welche Thatsache mir damals unbekannt war, so bedürfen jene Bestimmungen der Wiederholung.

Ich werde hierauf zurückkommen, sobald es mir gelungen ist, die überaus mühsame Darstellung ganz reinen Hesperidins zu bewerkstelligen.

Das von mir früher eingehaltene Verfahren, wie auch das von Paternò und Briosi versuchte, Krystallisation aus heisser Essigsäure, giebt keine völlige Garantie für die Reinheit des Hesperidins.

Letzteren war die Glycosenatur des Hesperidins noch unbekannt; auch sind concentrirte Säuren nicht ohne Einwirkung auf Hesperidin.

Als einzige sich bewährende Methode habe ich seither die Krystallisation aus heiss gesättigten alkoholischen Lösungen gefunden, ausgeführt in einer grossen, Staub ausschliessenden Glasretorte, beständigem Abdestilliren und Ersatz durch gesättigte Flüssigkeit.

Paterno und Briosi haben den Wasserstoffgehalt des Hesperidins etwas höher, den Kohlenstoffgehalt niedriger gefunden als ich — es scheint jedoch, dass unvollständigeres Trocknen die Ursache hiervon ist — denn solche aus unendlich feinen Nadeln bestehende Körper verlieren, wie schon Hlasiwetz betont hat, oft äusserst schwer und erst im Luftstrom bei 150° alle hygroskopische Feuchtigkeit.

---

188. Ed. Hoffmann: Hesperidin de Vry; Aurantiin; Murrayin.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutische Institute der Universität Erlangen.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bei meiner früheren Untersuchung des Hesperidins hatte ich die Ansicht ausgesprochen, dass der Körper, welcher seither mit Hesperidin de Vry bezeichnet wurde, nicht mit dem von mir untersuchten Glycoside (dem Hesperidin Lebreton-Pfeffer's) identisch sein könnte.

Der Güte des Hrn. Professor Flückiger in Strassburg, wie des Hrn. Dr. de Vry aus dem Haag selbst verdanke ich eine Probe jenes Körpers und fand meine damals ausgesprochene Vermuthung bestätigt.

Nach brieflichen Mittheilungen de Vry's wurde diese schön krystallisirende, citronengelbe und wahrscheinlich den bisher noch nicht isolirten Bitterstoff der Orangen (d. s. Aurantiin) repräsentirende Substanz von ihm selbst im Jahre 1857 auf Java aus den Blüthen von *Citrus decumana* dargestellt.

Während die Früchte dieser Hesperidee in Batavia zu den saftigsten und beliebtesten der Tropen gehören, liefert dieselbe Pflanze in den höher gelegenen Theilen Javas, z. B. Bandang etwa 2200 Fuss über dem Meere, gänzlich ungeniessbare Früchte; die Blüthen benutzte de Vry dort zur Gewinnung von vortrefflichem Neroliöl. Aus dem wässerigen Theile des Destillationsrückstandes schieden sich beim Stehen Krystalle aus, welche durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser und Entfernen der färbenden Antheile durch Bleiacetat rein gewonnen wurden.

De Vry erkannte wohl die Glycosidnatur dieses Körpers, hielt ihn aber identisch mit dem von Lebreton beschriebenen Hesperidin.

Eine grössere Menge desselben stellte de Vry früher Blas in Löwen und Will in Giessen zu eingehendem Studium zu Verfügung.

Von Ersterem liegen keine weitere Angaben vor; dagegen wurde in dem Will'schen Laboratorium von Dehn[1]) der bei der Spaltung mittelst Säure entstehende Zucker untersucht, der Spaltungskörper aber nicht weiter berücksichtigt.

Dehn wollte hierbei eine von Glycose verschiedene, mannitähnliche Zuckerart gefunden haben und beschrieb solche unter dem Namen Hesperidinzucker.

Ich kann jedoch bereits auf das Bestimmteste entgegnen, dass der bei Spaltung des mir von de Vry übersandten Glycosides resultirende Zucker sich genau wie Glycose verhält und Dehn's Angaben nicht zutreffen.

Zur Charakterisirung des sogenannten Hesperidins de Vry, von dem de Vry ausser der Spaltungsfähigkeit durch Säuren noch die braunrothe Färbung durch $Fe_2 Cl_6$, Rotation der Polarisationsebene und Löslichkeitsverhältnisse erwähnt, theile ich aus meiner bereits in Angriff genommenen Untersuchung vorerst Folgendes mit:

Das Hesperidin de Vry krystallisirt in kleinen, schön ausgebildeten Prismen des klinorhombischen Systems von citronengelber Farbe; dasselbe ist in 300 Theilen kaltem und sehr leicht in heissem Wasser löslich, so dass gesättigte Lösungen nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei erstarren.

---

[1]) Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1865, S. 564.

Es ist von intensiv bitterem Geschmack.

Die Substanz schmilzt bei 171° ohne Zersetzung. Bei 100° verliert sie nahezu 14 pCt. Krystallwasser und wird hierbei undurchsichtig.

$Fe_2 Cl_6$ erzeugt in Lösungen eine tief braunrothe Phenolreaction.

Verdünnte Säuren spalten leicht bei 100° Glycose ab.

Alkalien lösen den Körper ähnlich wie Hesperidin, doch wird er nach Uebersättigen mit Säuren in Nadeln und nicht in den für das Hesperidin so charakteristischen inulinähnlichen Sphärokrystallen wieder ausgeschieden.

Mit KaHO geschmolzen entsteht nicht, wie bei Hesperidin Protocatechusäure, sondern ein mit $Fe_2 Cl_6$ zwar ebenfalls eine grüne Phenolreaction zeigendes, jedoch noch nicht näher untersuchtes Zersetzungsprodukt. Zwei übereinstimmende Verbrennungen ergaben mir für die bei 120° getrocknete Substanz:

$$C = 55.6$$
$$H = 5.6.$$

und es dürfte deren Zusammensetzung mit Berücksichtigung des Krystallwassers durch die Formel

$$C_{23} H_{28} O_{12} + 4 H_2 O$$

ausgedrückt werden.

Berechnet.	Gefunden.
C = 55.8 pCt.	C = 55.6 pCt.
H = 5.3 -	H = 5.6 -
aq = 13.0 pCt.	aq = 14.0 pCt.

Das weitere Studium dieses Glycosides, welches zur Unterscheidung von Hesperidin wohl zweckmässig mit Aurantiin zu bezeichnen wäre, behalte ich mir vor, da Hr. Dr. de Vry die Güte besass, das erforderliche Material hierzu in Aussicht zu stellen.

Ich möchte hier aus dessen Mittheilungen noch ferner constatiren, dass auch das dritte bis jetzt bekannte Glycosid der Hesperideen, das Murrayin, von de Vry auf Java aus den Blüthen von *Murraya exotica* dargestellt, als Glycosid erkannt wurde und die Zusammensetzung desselben nach Blas Untersuchungen durch die empirische Formel $C_{18} H_{22} O_{10}$ wiedergegeben wird.

Ein von de Vry dagegen aus den Orangenschalen (*„albedo cort. aurans"*) isolirter Körper ergab sich nach meiner Untersuchung als reines Hesperidin.

Um die Beziehungen der verschiedenen hier zunächst in Betracht kommenden Bestandtheile der Hesperideen klar zu legen, möge folgende Zusammenstellung gegeben sein:

1) Hesperidin (Lebreton-Pfeffer) in fast allen Pflanzentheilen von *Citrus aurantium*, *Limetta* nachgewiesen, wahrscheinlich auch in anderen Citrusarten.

Schmelzpunkt bei 245°; in H_2O unlöslich; von weisser Farbe.

Phenolreaction durch Fe_2Cl_6 braunroth;

Zusammensetzung = $C_{22}H_{26}O_{12}$.

2) Aurantiin (Hesperidin de Vry) in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten;

Schmelzpunkt bei 171°; in H_2O löslich; von citronengelber Farbe.

Phenolreaction braunroth;

Zusammensetzung = $C_{23}H_{26}O_{12} + 4H_2O$.

3) Murrayin in den Blüthen der *Murraya exotica* enthalten;

Schmelzpunkt bei 170° (Blas).

Phenolreaction blaugrün;

Zusammensetzung = $C_{18}H_{22}O_{10}$.

4) Limonin (?) in den Samen verschiedener Citrusarten, von Weltzien und Bernays untersucht;

Zusammensetzung unsicher.

Schmelzpunkt nahezu der des Hesperidins bei 245°.

Ueber das Limonin, dessen Glycosidnatur bis jetzt noch nicht nachgewiesen wurde, darf man hoffen durch Paternò und Briosi, die sich mit dem Studium dieses Körpers beschäftigen [1]), weiteren Aufschluss zu erhalten; es wird dann vielleicht auch möglich sein, über die physiologische Bedeutung obiger Glycoside im Stoffwechsel der Hesperideen, welche Pfeffer [2]), ohne die chemische Natur derselben zu kennen, zu deuten versuchte, nicht uninteressante Schlussfolgerungen zu ziehen.

---

189. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

XXXIII. Einwirkungen von alkoholischer Ammoniaklösung auf substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bei Gelegenheit der näheren Untersuchung eines zweifach gebromten Diphenylharnstoffs, der durch directe Bromirung des Diphenylharnstoffs erhalten wird, war ich in Gemeinschaft mit Hrn. Mählmann (Lieb. Ann. 179, 127) zu der interessanten Reaction gekommen, dass alkoholische Ammoniaklösung diese Verbindung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° C. geradauf in 2 Mol. Brom-

[1]) Diese Berichte IX, S. 252.

[2]) Botaniche Zeitung 1874, S. 481—524.

anilin und 1 Mol. Harnstoff zerlegt. — Ist damit der Nachweis geliefert, dass die Bromirung des Diphenylharnstoffs sich symmetrisch auf beide Benzolkerne vertheilt und also eine weitere Wahrscheinlichkeit für die gleichartige Stellung der beiden Anilinreste erbracht, so verspricht diese Reaction auch noch von weiterem, allgemeinen Interesse zu werden, wenn sie sich für alle substitnirten Harnstoffe als typisch nachweisen lässt. Einerseits wird man nämlich mittelst ihrer dann leicht die Substitutionsart zusammengesetzter Harnstoffe wenigsten bis zu einem gewissen Grad, feststellen, andererseits aber auch prüfen können, ob als substituirte Harnstoffe angesprochene Verbindungen wirklich als solche aufzufassen sind.

In diesem Sinn habe ich zunächst mit Hrn. Mählmann den Diphenylharnstoff nnd den Diphenylsnlfoharnstoff geprüft: Beide erleiden die gewünschte Reaction leicht und glatt nnd es ist nur zu erwähnen, dass aus dem letzteren nicht Sulfoharnstoff, sondern, was nach den bekannten Thatsachen ja nicht auffallen kann, zum grossen Theil Schwefelcyanammonium erhalten wird. — Ebenso zerfällt Benzidinharnstoff, den ich in Gemeinschaft mit Hrn. Oppermann durch Erhitzen von Benzidin und Harnstoff mit Alkohol dargestellt habe, und welcher nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,.\,HN \\ \vdots \qquad\qquad C{=}O \\ C_6H_4\,.\,HN \end{array}$$

zusammengesetzt, die beiden Wasserstoffatome des Harnstoffs durch einen, in sich zusammenhängenden, zweiwerthigen Rest ersetzt enthält, in Benzidin und Harnstoff.

Für den unsymmetrischen Diphenylharnstoff, den Hr. Michler kürzlich entdeckt und beschrieben hat (diese Ber. IX, 396) ist die Gültigkeit unserer Reaction ebenfalls so gut wie nachgewiesen, insofern derselbe beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° in Diphenylamin, Kohlensänre und Ammoniak zerfallen soll, beim Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr aber in Harnstoff und Diphenylamin zerfallen dürfte. — Ich beabsichtige eine ganze Reihe durch Synthese erhaltener, substituirter Harnstoffe untersuchen zu lassen; vor Allem aber scheint mir die Ausdehnung meiner Versuche auf die verschiedenen Harnsäurederivate Cyanamid u. s. w. grosses Interesse zu versprechen. Sulfhydantoin — aus Chloressigsäure und Sulfoharnstoff dargestellt — scheidet leicht Schwefelcyanammonium aus, das andere Spaltungsprodukt aber, als welches Amidoessigsäureamid zu erwarten ist, hat noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Hr. Neuhöffer setzt diese Untersuchnng fort, während Hr. Cole die entsprechende Reaction mit Alloxan, Allantoin u. s. w. zu studiren übernommen hat.

Ich möchte dabei nicht unerwähnt lassen, dass schon früher (d. Ber. VI, 1015) von Hrn. Mulder die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Bromacetylharnstoff untersucht ist, wobei sich jedoch wahrscheinlich, weil das Erhitzen des in ein Rohr eingeschmolzenen Gemenges nur auf die Temperatur des Wasserbades ausgeführt wurde, andere Resultate ergaben. Ich hoffe auch darüber in Bälde näheres mittheilen zu können.

XXXIV. Einfache Darstellung von Propylengas.

Vor etwa Jahresfrist habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kerstein schon früher erwähnte Versuche (Lieb. Ann. 168, 27), von dem Dijodhydrin zu einem Isoallylalkohol mit ringförmig gebundenem Stammkern zu gelangen, wieder aufgenommen. Wir hofften durch Erhitzen des Dijodhydrins mit Zink- oder Silberstaub die Abspaltung der beiden Jodatome glatter zu erzielen. Leider hat sich diese Erwartung jedoch nicht realisiren lassen; auch unter diesen Umständen tritt bei noch so vorsichtigem Arbeiten immer tiefer gehende Zersetzung ein. Es bildet sich Acroleïn, gasförmige Produkte entwickeln sich; das condensirbare Destillat besteht zum grössten Theil aus Wasser und eine bedeutende Kohlenabscheidung findet immer in dem Destillationsapparate statt; bei der so schwierigen Darstellung von reinem Dijodhydrin ist es uns nicht möglich gewesen, zur Untersuchung genügende Mengen eines organischen Produktes aus den wässerigen Destillaten zu isoliren. Im Allgemeinen scheint aber der Verlauf der Umsetzung bei Anwendung von Zink ein anderer, als bei Anwendung von Silber zu sein.

In der Voraussetzung, dass die Gegenwart von Dichlorhydrin die Zersetzung der Jodverbindung nicht beeinträchtigen möchte, sie vielleicht zu einer glatteren machen könnte, wandten wir bei einer zweiten Versuchsreihe, um die beträchtlichen, bei der Reinigung des Dijodhydrins nicht zu umgehenden Verluste zu vermeiden, das rohe Produkt wie es direct aus der Umsetzung von Dichlorhydrin mit Jodkalium hervorgeht, zur Destillation über Zink an. Und bei diesem Versuch gelang es uns, ein zwischen 35 und 40° siedendes Destillationsprodukt zu isoliren. War die Menge desselben auch so gering, dass sie nur zu vorläufigen Bestimmungen genügte, so zeigte uns der darin nachgewiesene Chlorgehalt, der sich zu dem Kohlenstoffgehalt ziemlich genau im Verhältniss von 1 : 6 Atomen stellte, dass das Dichlorhydrin für die Einwirkung des Zinkstaubs in Mitleidenschaft gezogen war. Und wir wurden dadurch zu dem Versuch geführt, reines Dichlorhydrin über Zinkstaub zu destilliren. Bei diesen Versuchen, deren Resultate a. a. O. ausführlicher beschrieben werden sollen, erhielten wir nun beträchtliche Mengen von gasförmigen Produkten, die leicht als Gemenge von Propylengas und Wasserstoff erkannt wurden. Damit war nun bewiesen, dass auch der Sauerstoff der Hydroxylgruppe

in dem Dichlorhydrin von dem Zink entzogen wird und so lag der Gedanke nahe, die Einwirkung von Zinkstaub direct auf Glycerin zu studiren. Mischt man syrupdickes Glycerin (bis zum Kochpunkt 196—200° eingedampft) mit soviel Zinkstaub, dass ein dicker, kaum beweglicher Brei entsteht, so entwickeln sich bei der Destillation eine bedeutende Menge von Gasen, die, wie es scheint, nur aus Wasserstoff und Propylengas bestehen, daneben condensirt sich in den abgekühlten Vorlagen neben Wasser (resp. einer wässerigen Glycerinlösung) ein dickes, gelbes auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Oel. Ueber die Natur des letzteren kann ich vor der Hand noch nichts Näheres angeben, bis grössere Mengen, zur fractionirten Destillation genügend, dargestellt sind. Nach annähernder Schätzung erhielten wir aus der Destillation von 100 Gr. Glycerin 30—45 Liter Gas, von welchem etwa die Hälfte leicht von Brom absorbirt wird. Die nach dem Entfernen des überschüssigen Broms und nach dem Trocknen bleibende, gelbe, ölartige Flüssigkeit zeigt nach einmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt von 142—142° C. und ergab bei der Analyse auf die Formel $C_3 H_3 Br_2$ genau stimmende Resultate. Aus dem in den Destillationsgefässen zurückbleibenden Zink wird durch Aether ein schmieriges, harzartiges Produkt ausgezogen; die zusammengebackte Zinkmasse kann nach dem Trocknen leicht wieder zu einem Pulver zerrieben werden und ist dann für eine neue Destillation von Glycerin wieder brauchbar. — Mit dem eingehenden Studium der ganzen Reaction, sowie mit Versuchen, ob diese Methode auch zur Darstellung anderer fetter Kohlenwasserstoffe geeignet ist, ist Hr. Westphal im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Freiburg, den 9. Mai 1876.

---

190. J. Janovsky: Zur Kenntniss des Valenzbegriffes.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Im Decemberheft dieser Berichte habe ich im Anhange an die Arbeit über die Valenzbestimmung des Arsens ein mathematisches Calcül gegeben, das als Beweis der constanten Valenz dienen sollte. Dieser Beweis ist eine aus den Arbeiten Joule's und Bascha's gefolgerte Deduction. Herr Horstmann hat denselben im 2. Heft bestritten ohne auf eine Widerlegung, ausser der Berufung auf bekannte Thatsachen einzugehen.

Wenn ich es unternehme, die sich aus seiner Bemerkung ergebende Frage zu beantworten, so geschieht es nicht so sehr aus dem Grunde, seinem Einwurfe zu begegnen, sondern hauptsächlich um diesen Gegenstand, der für uns Chemiker wichtiger ist, als es ge-

wöhnlich angenommen wird, zu berühren. Es lässt sicht vielleicht die laxe Behandlung der Frage über die Valenz und das Aequivalentgewicht dadurch rechtfertigen, dass sie schon zu oft behandelt wurde, oder aber dass die meisten Chemiker der Speculation abhold sind und sich lieber der Entdeckung von Derivaten zuwenden, welche letztere Beschäftigung jedenfalls dankbar ist.

Ich will mich auch hier nur darauf beschränken, bezüglich der Annahme der constanten Valenz einen Grund anzuführen, da ja dieser Gegenstand durch Alex Naumann und Loth. Meyer genügend erschöpft worden ist. Der Streit um constante und variable Valenz kann in den meisten Fällen als leerer Wortstreit aufgefasst werden, da es nicht darauf ankommt, ob die Valenz und folgerichtig das Aequivalent constant oder variabel sind, sondern ob man gesonnen ist, sie so zu betrachten. Diese zwei Begriffe sind ja construirte Begriffe und darum kann nur die Frage aufgeworfen werden, ob es logischer und vortheilhafter ist, die eine oder andere Bedeutung ihnen unterzulegen. Ich will nun, ohne das schwere mathematische Rüstzeug zu gebrauchen, versuchen diese Frage zu beantworten, und gebe nur im Anhange für die Leser dieser Berichte eine kurze Erklärung des oben angeführten Beweises.

Die Valenz ist eine Function des Atom- und Aequivalentgewichtes, es handelt sich also darum, ob das Aequivalent als variabel betrachtet werden soll, da ja das Atomgewicht unbestreitbar als constant gelten muss.

Drücken wir in der Valenz eines Körpers die Anzahl der monoaffinen Atome aus, welche sich mit diesem Körper verbinden können, so legen wir ihr verschiedene Werthe unter. Ist aber die Valenz diejenige Grösse, welche das Maximum der Sättigung bezeichnet, so ist jedenfalls nur eine Zahl der Valenz denkbar, sie wird zur chemischen Constante.

Verstehen wir unter Aequivalent diejenige Menge eines Elements, welche im Stande ist, sich mit einer als Einheit gewählten Menge eines anderen zu verbinden, so erhalten wir, indem wir in jeder Verbindungsstufe den als Einheit genommenen Körper gleich setzen, für den andern verschiedene Gewichte, d. h. verschiedene Aequivalente. Bezeichnen wir hingegen mit Aequivalent gleichwerthige Mengen, d. h. Mengen eines Elementes, die mit gleichem Arbeitsaufwande, sich mit einer als Einheit gewählten Gewichtsmenge eines Körpers (Elements) verbinden, so ist nur eine Aequivalentzahl für jedes Element denkbar[1]).

[1]) Mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die auf eine Einheit bezogenen Verbindungswärmen nahezu gleich sind, lassen sich Folgerungen für das Aequivalentgewicht ziehen, die aber noch in das Gebiet der gewagten Speculationen gehören und darum hier nur auf sie hingewiesen werden soll; Aequivalent wären dann die-

Die erstgenannte Betrachtung der Valenz und des Aequivalentgewichtes d. h. diese Begriffe als variabel hinzustellen, ist eine Umschreibung von Thatsachen, die keine weitere Deduction zulassen, es ist der Ausdruk eines empirischen Gesetzes, welches von Fall zu Fall geändert werden muss. Die zweite Definition der Valenz und des Aequivalentes erlaubt aber Folgerungen bezüglich der Natur und des Verhaltens der Elemente a priori zu ziehen.

So ein Streit wie der um constante und variable Valenz war ja in unserer Wissenschaft oft und lässt sich derselbe wohl in eine Reihe mit dem um den Verwandtschaftsbegriff nach Bergmann und Berthollet stellen. Mit dem Aequivalentbegriff ist das ein ähnlicher Fall. Gerhardt hat die Consequenz der typischen Auffassung im variablen Aequivalente gegeben und er nimmt in verschiedenen Verbindungsstufen verschiedene Aequivalente an, so schreibt er folgerichtig $Fe\,Cl_2$ und $fe\,Cl_2$, $Cu\,Cl_2 . cu\,Cl_2$ u. s. w., er drückt aber nur damit Gewichte aus, die sich mit 2 Atomen Chlor verbinden — es frägt sich aber, ob diese Mengen auch als gleichwerthig aufgefasst werden dürfen. Es sei bemerkt, dass der Begriff der Gleichwerthigkeit (im elektrolyt. Sinne) zuerst für Verbindungen festgestellt wurde und auch das Faraday'sche Gesetz gilt für diesen Begriff. Die Aequivalenz der Elemente ist nur eine Folgerung des Gesetzes, die mitunter willkürlich gemacht wurde.

Die chemische Anziehung kann doch immer nur bezüglich zweier oder mehrerer Körper stattfinden, um dieselbe zu messen muss ein tertium comparationis gewählt werden, als solches ist die chemische Arbeit aufzufassen. Die chemische Arbeit ist durch mechanische Arbeit (z. B. Stromarbeit) oder durch Wärme ausdrückbar. Es frägt sich nur, ob bei Aufstellung der sog. Aequivalentformeln dieses Maass beobachtet wurde. In der oben angeführten Hinsicht kann aber die chemische Arbeit, die zur Trennung von $Fe\,Cl_2$ und $fe\,Cl_2$, $Cu\,Cl_2$ und $cu\,Cl_2$ nöthig ist, nicht als gleich aufgefasst werden. Die Trennungswärme ist gleich der Verbindungswärme und proportional der Arbeit, nun wird offenbar bei der Verbindung des $Cu\,Cl_2$ und $cu\,Cl_2$ ein ungleicher Wärmewerth, somit auch ein ungleicher Arbeitswerth sich ergeben, da die mit einem bestimmten Gewichte Chlor sich verbindenden Gewichte Kupfer ungleich sind.

jenigen Mengen zu bezeichnen, die bei der Verbindung eine gleiche Wärmemenge liefern. Es ist freilich dabei zu berücksichtigen, dass auch Wärmewirkungen stattfinden, die auf äussere Arbeit in Rechnung zu bringen sind wie auf einen Theil der inneren Arbeit. Aber mit Berücksichtigung aller Nebenumstände wäre der Aequivalenzbegriff ein präciser und ist dadurch die Möglichkeit einer Zurückführung auf absolutes Maass gegeben, wonach doch unser Streben gerichtet sein muss.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass der als Aequivalent oben definirte Begriff auch folgendermaassen ausgedrückt werden kann: das Aequivalentgewicht eines Körpers ist dasjenige, welches ein als Einheit gewähltes Gewicht eines andern gleichwerthig ersetzt.

Wenn nun durch einen und denselben Strom aus ersterer Verbindung 1 Gewichtstheil Kupfer, aus letzterer 2 Gewichtstheile Kupfer gefällt werden, so beweist dies vor allem, dass in beiden Fällen ungleiche Arbeit geleistet wird, aber nicht dass 1 Gewichtstheil Kupfer bezüglich der Arbeit gleichwerthig wäre 2 Gewichtstheilen Kupfer. Der im zweiten Falle sich ergebende Ueberschuss von Arbeit wird als Wärme austreten müssen, was auch thatsächlich richtig ist, da ja bei der Verbindung von Kupferchlorür mit Chlor zu Kupferchlorid Wärmeentbindung stattfindet. Wenn Hr. Horstmann die schon lang bekannte Thatsache als Gegenbeweis zu meinem Calcül anführt, so kann nur bemerkt werden, das diese Notiz auch nur in den Kreis des Wortstreites fällt. Das mathemathische Calcül allein beweist gewiss nichts, es ist nur ein bequemer Ausdruck, aber es kann beweisen, wenn den Grössen die richtige Bedeutung unterlegt wird. Das elektrolytische Gesetz Faraday's, welches sich auf äquivalente Mengen des zerlegten Elektrolyten bezieht, hat durch die Buff-schen Versuche eine Erweiterung erfahren, dass durch die gleiche Stromstärke entweder ein bestimmtes Gewicht der Bestandtheile des Elektrolyten oder aber ein Multiplum desselben gefällt werde. Der erste Schluss, den man daraus ziehen sollte, ist nicht der, dass es mehrere elektrolytische Aequivalente giebt, sondern dass 1 elektrolytisches Aequivalent oder bei ungleichem Arbeitsaufwande (der sich nach der Beschaffenheit des Elektrolyten richtet) ein Multiplum desselben ausgeschieden wird. In Hinsicht auf die Arbeit kann doch nur eines der Gewichte als Aequivalent betrachtet werden. Dass diese 2 Auffassungen wesentlich und nicht nur im Ausdruck verschieden sind, erhellt aus den oben angeführten Erörterungen. Eine ähnliche Betrachtung lässt sich bezüglich der Valenz aufstellen. Die Valenz hängt innig mit dem Sättigungsbegriff zusammen. Wenn von zwei Körpern mehrere Verbindungsstufen bekannt sind und wir denken uns dieselben als gesättigt, so muss folgerichtig in jeder Verbindungsstufe ein anderer Werth (Valenz) eines der Körper stattfinden. Dass diese Annahme an und für sich unlogisch ist und ganz und gar dem Begriff der chemischen Sättigung, mit welchem wir ja das Maximum der Verbindungsfähigkeit bezeichnen, wiederspricht, erhellt aus sich selbst. Wenn ich das Eine als 4 und 6werthig auffasse, so hat das nur dann einen Sinn, wenn sowohl das Chlorür ($Fe_2\,Cl_4$), als das Chlorid ($Fe_2\,Cl_6$) als gesättigt angesehen wird, eine Ansicht, die aber darum unrichtig ist, weil durch Addition von Chlor ersteres in letzteres übergeht. Ebenso verhält es sich mit zusammengesetzten Atomcomplexen wie dem Aethylen, Allylwasserstoff u. m. a. Wenn wir annehmen, das Aethylen sei eine gesättigte Verbindung, also $CH_2 = CH_2$, so sind wir nur zu einer zweiten Hypothese gedrängt, wenn wir den Uebergang des Aethylens in Chlorhydrin (Alkohol etc.) erklären wollen.

Durch Addition von ClOH entsteht Monochlorhydrin, somit wird der vor der Addition gesättigte Zustand aufgehoben, der Körper ungesättigt gemacht um dann wieder gesättigt zu werden. Ob in einer anderen Wissenschaft z. B. in der Physik diese Interpretation als Erklärung hingenommen werden möchte, will ich nicht beantworten. Wenn es die Aufgabe einer Hypothese ist, die Zurückführung unbekannter Erscheinungen auf bekannte zu ermöglichen, so verdient diese Annahme gewiss nicht den Namen einer Hypothese. Die Definition der gesättigten Verbindungen müsste in Zukunft vielleicht in folgender Weise abgeändert werden. Gesättigte Verbindungen sind Verbindungen, die sowohl kein Atom als auch ein wie mehrere Atome aufzunehmen im Stande sind.

Man kann mir die allgemein bekannte Thatsache als Gegengrund anführen, dass viele ungesättigte Verbindungen sich den gesättigten analog verhalten, wie etwa der Allylalkohol, doch ist dieser Einwand durchaus nicht stichhaltig, da man weiss, dass auch der Allylalkohol in Propenylalkohol und das Allylchlorid in Trichlorhydrin übergehen kann. Auch dem beliebten Einwande, dass die scheinbar gesättigten (de facto ungesättigten) Verbindungen oft beständiger sind als die wirklich gesättigten, dass sie oft entstehen wo man eher das Maximum der Sättigung erwarten würde, lässt sich durch die sehr wahrscheinliche Annahme begegnen, dass die Anziehung der entferntern Atome von der der näheren im Molekül verschieden sei; diese Annahme ist nur eine Consequenz der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül und drückt aus, dass die Affinität eine Function der Masse und der Entfernung ist.

Mat hat den Uebergang der gesättigten Verbindungen in ungesättigte während der Verbindung durch den Uebergang der doppelten in die einfache Bindung erklären wollen, es ist aber doch diese Erklärung auch nur eine verbale und durchaus keine reale.

Eins bleibt unbestritten, dass die Annahme der variablen Valenz bequemer ist, aber sollte sie darum vorgezogen werden — logischer ist sie gewiss nicht.

Anschliessend an das oben gesagte will ich für diejenigen Leser, welche den Vortheil eines mathematischen Beweises einsehen, da dieser eine präcisere Form gestattet und bei Berücksichtigung der unterlegten Werthe nicht so leicht auf Irrwege führt, noch eine Erklärung bezüglich einzelner in meiner Formel vorkommender Ausdrücke geben. Vor allem wäre die Gleichung $EQ = JH$, die ich als bekannt (der Kürze halber) vorausgesetzt habe, abzuleiten.

Bezeichnen wir mit ds das Wegtheilchen und mit dq ein elektrisches Massenelement, so wird die Arbeit des Stromes

$$\int p\,ds = dq\,(V_1 - V_2);$$

für einen Strom von der Intensität = J, wo J die Summe (Σ d q) der in der Zeiteinheit in die Niveaufläche V_1 eintretenden Massenelemente bezeichnet ist

$$\int p\,ds = L = J\,(V_1 - V_2).$$

Drücken wir nun die Arbeit in mechanischen Wärmeäquivalenten aus, also L = EQ und setzen ferner den durch die Differenz der Niveauflächen sich ergebenden Potentialverlust = H, so ist die Gleichung für die Stromarbeit EQ = JH, woraus sich dann mit Berücksichtigung der in der früheren Abhandlung unterlegten Werthe die Formel für das Aequivalent $a = E \cdot \frac{ae}{H} \cdot W$ ergiebt. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass der Potentialverlust H nur von der Verbindungswärme, nicht aber vom Widerstande abhängig ist.

Ich hebe nochmals hervor, dass es gleichgültig ist, welcher Ansicht man den Vorzug giebt, aber nur so lange, als die Chemie als Aufzählung der in ihr Gebiet fallenden Thatsachen betrachtet wird. Ist die Aufgabe der theoretischen Chemie aber die systematische Erklärung durch allgemeine mechanische Principien, ist die chemische Anziehung und Wechselwirkung nur ein specieller Fall des allgemeinen Mechanischen, dann wird die Annahme der Constanten eine nothwendige.

Prag, Mai 1876.

191. Victor Meyer: Ueber Dinitrobutan.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Gestützt auf das Verhalten verschiedener mehrfach nitrirter Fettkörper habe ich vor einiger Zeit den Satz ausgesprochen: Körper, welche 2 Nitrogruppen am nämlichen Kohlenstoffatom enthalten, geben bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure ihren Stickstoff in Form von reinem Hydroxylamin ab, während an Stelle der entfernten Stickstoffaffinitäten die gleiche Anzahl von Sauerstoffvalenzen an den Kohlenstoff tritt. Als Beispiel diene hier das von Locher und mir (diese Berichte VIII, 216) beschriebene Verhalten des β-Dinitropropans gegen Zinn und Salzsäure:

$$CH_3{-}C(NO_2)_2{-}CH_3 + H_8 = CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2NH_2OH + H_2O.$$

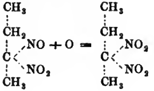
Zur weiteren Prüfung dieser auffallenden Regelmässigkeit, welche eine vollständige Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der ein- und der zwei Nitrogruppen an demselben Kohlenstoffatom tragenden

Nitrokörper constatirt, war es mir wünschenswerth, noch mehr zweifach nitrirte Fettkörper kennen zu lernen und ihr Verhalten in dieser Richtung zu prüfen.

Locher und ich haben s. Z. das Butylpseudonitrol (Nitronitrosobutan) $CH_3 - CH_2 - C . NO . NO_2 - CH_3$ beschrieben (diese Berichte VII, 1509), welches dem Propylpseudonitrol täuschend ähnlich ist. Es war daher zu erwarten, dass dieselben Bedingungen, unter denen letzteres in Dinitropropan übergeht, das Butylpseudonitrol in ein Dinitrobutan überführen würden. Dies ist in der That der Fall, wie die folgenden, von mir mit freundlicher Unterstützung der HH. Lecco und Forster ausgeführten Versuche zeigen.

Um das Butylpseudonitrol in etwas grösserer Menge zu bereiten, wurde Erytrit in bekannter Weise in sec. Jodbutyl, letzteres nach der früher gegebenen Vorschrift in Nitrobutan und durch Behandlung mit Kali, Kaliumnitrit und Schwefelsäure in bekannter Weise in Pseudonitrol übergeführt. Der bei der Behandlung des Jodürs mit Silbernitrit reichlich entstehende Salpetrigäther wurde mittelst Zinn und Salzsäure in sec. Butylalkohol verwandelt und dieser, mittelst HJ in Jodür übergeführt, zur Gewinnung neuer Mengen Pseudonitrol verarbeitet.

Das Butylpseudonitrol verhält sich in der That genau wie seine Homologes der Propylreihe. Sowohl durch Oxydation mittelst Chromsäure, als auch durch Erwärmen im Wasserbade (im letzteren Falle durch Oxydation seitens der durch gänzlichen Zerfall eines Theils desselben abgegebenen Stickstoffoxyde) geht es in Dinitrobutan über. Bei dieser Umwandlung verfuhren wir genau in der für die analoge Bereitung des β-Dinitropropans beschriebenen Weise (Liebig's Ann. 180, S. 148, 149). Das trockene weisse Pulver des Butylpseudonitrols schmilzt bei 58° zur tiefblauen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler unter reichlichem Entweichen von Stickstoffoxyden vollständig in ein nur schwach gefärbtes Oel verwandelt. Dies wurde mit Wasser, darauf mit Kali gewaschen so lange als dies sich noch stark gelb färbte, dann (zur Entfernung des Ketons) mit einer conc. Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron geschüttelt, darauf mit Wasser überdestillirt und endlich über Chlorcalcium getrocknet. Das auf diese Weise rein erhaltene Dinitrobutan entsteht, wie die Propanverbindung (s. Ann. l. c. S. 147, 148) nach der Gleichung:



Es bildet ein wasserhelles, bewegliches Oel von sehr angenehmem, dem der Propanverbindung gleichenden Geruch, vollkommen neutraler Reaction und nur geringer Löslichkeit in Wasser, in welchem es zu Boden sinkt. Auf starker Kalilauge schwimmt es obenauf, ohne verändert zu werden. Es siedet constant bei 199° C. (corr., beobachtet 193°), doch erlitt es dabei (vielleicht durch unbedeutende Ueberhitzung?) eine geringe Zersetzung; das Destillat besass nämlich einen etwas stechenden Geruch und schwach saure Reaction. Wird der Dampf der Substanz stärker überhitzt, so entwickelt er rothe Dämpfe. Die destillirte Substanz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	32.43	33.14
H	5.41	5.79.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt zeigt die stattgehabte geringe Zersetzung an. Um aus dem Destillat die Substanz mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder zu erhalten, ward sie mit Wasser überdestillirt, mit conc. Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über $CaCl^2$ getrocknet. Alsdann ist die saure Reaction und der stechende Geruch verschwunden und der ursprüngliche angenehm ätherische Geruch wieder hergestellt.

Hervorzuheben ist, dass auch dieser Binitrokörper, wie das β-Dinitropopan, in Uebereinstimmung mit der Theorie, frei von sauren Eigenschaften ist, während Dinitroäthan und α-Dinitropropan (ter Meer) ziemlich starke Säuren sind. Die Eigenschaften der bisher bekannten zweifach nitrirten Fettkohlenwasserstoffe finden in folgender Zusammenstellung ihren Ausdruck:

CH_3
$CH(NO_2)_2$
(Säure; S. P. 185—186°)

CH_3
CH_2
$CH(NO_2)_2$
(Säure; S. P. 189°)

CH_3
$C(NO_2)_2$
CH_3
(Neutral; S. P. 185°.5)

CH_3
CH_2
$C(NO_2)_2$
CH_3
(Neutral; S. P. 199°)

Auffallend ist, dass in der Reihe dieser stickstoffreicheren Nitrokörper so häufig der Schmelzpunkt der höheren Homologen unter dem der niedrigeren liegt, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

Aethylnitrolsäure: Schmp. 81°. Propylnitrolsäure: Schmp. 60°. Isobutylnitrolsäure: flüssig.

Propylpseudonitrol: Schmp. 76°. Butylpseudonitrol: Schmp. 58°. β-Dinitropopan: Schmp. 53°. Dinitrobutan: flüssig.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitrobutan.

Nach den beim β-Dinitropropan gewonnenen Erfahrungen war mit Bestimmtheit zu erwarten, dass das Dinitrobutan bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure Aethylmethylketon und reines Hydroxylamin geben werde. Die Reduction geschah genau in der beim Dinitropropan (Berichte VIII, 215) beschriebenen Weise. Da sich im Verlaufe derselben die Flüssigkeit vorübergehend blaugrün färbte und den stechenden Geruch des Pseudonitrols zeigte, so vermuthe ich, dass die Dinitroverbindung wenigstens theilweise vor der gänzlichen Reduction zur Nitronitrosoverbindung reducirt wurde. Nachdem das Oel völlig verschwunden, wurde mit viel Wasser verdünnt, destillirt und das zuerst Uebergehende mit Pottasche gesättigt. Es schied sich eine leichte Schicht ab, welche einen intensiven Acetongeruch besass, und welche ich, obwohl ich sie wegen Mangels an Material nicht näher untersuchen konnte, für das erwartete Keton halte. Da das aus dem homologen β-Dinitropopan erhaltene Dimethylketon s. Z. in grösserer Menge dargestellt und durch Analyse der Natriumbisulfitverbindung charakterisirt worden ist (Berichte VIII, 216), so hielt ich es nicht für nöthig, um das hier zweifellos entstandene homologe Keton ebenso sicher nachzuweisen, neue Mengen des wegen der Kostbarkeit des Erytrits nicht leicht zu beschaffenden Materials zu bereiten. Die zinnhaltige Flüssigkeit, von welcher das Keton abdestillirt war, wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, vom Schwefelzinn abfiltrirt und eingedampft; sie hinterliess nunmehr ein anorganisches Salz, das sich als salzsaures Hydroxylamin erwies, und das auch hier, wie das bei der Reduction des β-Dinitropropans erhaltene, absolut frei von Ammoniak war. Die wässrige Lösung desselben reagirte sauer, gab mit Fehling'scher Lösung in der Kälte einen dicken, rothgelben, mit Quecksilberchlorid und Kali einen schwarzflockigen Niederschlag und reducirte aus ammoniakalischer Höllensteinlösung reichlich Silber. Die Abwesenheit von Ammoniak ergab sich aus der Thatsache, dass das Salz mit Kalilauge übergossen, keinen Geruch entwickelte, und dass seine alkoholische Lösung mit Platinchlorid keine Trübung gab. Endlich wurde noch constatirt, dass die Base mit Chloroform und alkoholischem Kali durchaus keine Carbylaminreaction gab, also frei von organischem primären Amin war.

Die vorstehenden Versuche machen einerseits die Analogie im Verhalten des Propyl- und Butylpseudonitrols zu einer vollständigen, insofern sie zeigen, dass genau unter den gleichen Bedingungen aus

dem letzteren wie aus dem ersteren ein Dinitrokörper entsteht; weiter dient das Verhalten des Dinitrobutans bei der Reduction als neuer Beleg für den oben erwähnten Satz bezüglich der Einwirkung des Wasserstoffs auf zweimal am gleichen Kohlenstoffatom nitrirte Kohlenwasserstoffe.

Zürich, Mai 1876.

---

192. M. T. Lecco: Ueber die Methazonsäure.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor Kurzem theilte P. Friese (Diese Ber. IX, 394) mit, dass, wenn man Nitromethan mit alkoholischem Natron vermischt, und nun den Krystallbrei von Natriumnitromethan nicht filtrirt, sondern mit der Mutterlauge erwärmt, eine lebhafte Reaction eintritt, bei welcher ein von Natriumnitromethan verschiedenes Natriumsalz gebildet wird. Ueber die Zusammensetzung desselben ist bisher nichts bekannt. Da nun Hr. Friese durch Veränderung seines Wohnortes an der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes verhindert war, so habe ich auf Wunsch des Hrn. Prof. V. Meyer dieselbe aufgenommen. Je 4 Grm. Aetznatron wurden in heissem Alkohol gelöst, nnd zu der noch lauwarmen Flüssigkeit, die sich in einem mit aufgerichteten Kühler verbundenen Kolben befand, tropfenweise 5 Grm. Nitromethan gegeben. Jeder Tropfen bewirkt heftiges Anfkochen der Flüssigkeit, und oft muss die zu heftige Reaction durch Abkühlen gemässigt werden. Nach beendigtem Zusatz des Nitromethans wurde noch ganz kurze Zeit gekocht. Während der Reaction scheidet sich das gebildete Natriumsalz, wenn man mit nahezu absolutem Alkohol arbeitet, als hellbraunes Pulver, wenn der Alkohol mehr Wasser enthielt, als brannes Oel ab; das letztere erstarrt beim Erkalten nach einiger Zeit grossstrahlig krystallinisch. (Es verdient bemerkt zu werden, dass dieselbe Reaction langsamer [im Verlaufe mehrerer Tage] eintritt, wenn man Nitromethan mit alkoholischem Natron bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; die Masse bräunt sich allmählig und giebt dasselbe Natriumsalz.) Die vollständige Reinigung des Natriumsalzes durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, worin es nur wenig löslich ist nnd aus welchem es in prächtigen Spiessen sich ausscheidet, gelingt nicht; das Salz enthält stets kohlensaures Natrium beigemengt. Ich bemühte mich daher, die darans beim Ansäuern frei werdende Säure zu reinigen.

Das rohe Natrinmsalz wurde in Wasser gelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die braune Lösung wird beim Zusatz der Schwefelsäure roth und ist nach dem Sauerwerden nur

noch hellgelb gefärbt; dann ward die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Wird dieser wie gewöhnlich verdunstet, so erhält man die Säure zum Theil zersetzt in schmierigen Krystallen, deren Reinigung schwer gelingt. Man muss deshalb die ätherische Lösung entwässern (mit wasserfreiem Glaubersalz) und sie dann, in kleinen Portionen auf viele flache Schalen vertheilt, über Schwefelsäure verdunsten lassen. Es hinterbleibt ein gelber Syrup, welcher nach einiger Zeit zu Krystallen von bis zu 3 Zoll Länge erstarrt. Dieselben sind stets von einem röthlichen Syrup durchtränkt, welcher denselben äusserst zähe anhaftet und welcher die Haut intensiv roth färbt. Da sich von der rothen Masse um so weniger bildet, je schneller die Krystallisation beendet ist, so ist es sehr zweckmässig, in den gelben Aetherrückstand ein Kryställchen der fertigen Säure hineinzuwerfen und mit einem Glasstabe zu kratzen. Von den gekratzten Stellen geht dann die Krystallisation sehr schnell weiter; natürlich werden so keine grossen Krystalle sondern kleine Nadeln erhalten. Die Krystalle, welche viel Aehnlichkeit mit dem Resorcin besitzen und, wie dies, namentlich so lange sie nicht rein sind, grosse Tendenz, sich wieder roth zu färben, zeigen, werden rasch zwischen Papier abgepresst und schliesslich so oft aus warmem, wasserfreien Benzol umkrystallisirt, bis sie ganz farblos sind. Das Benzol lässt jedesmal etwas rothen Syrup ungelöst zurück. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab die Formel $C_2H_4N_2O_3$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	23.08	23.40	23.35
H	3.85	3.92	4.30
N	26.92	26.47	
O	46.15	—	
	100.00.		

Man erhält aus 10 Gr. Nitromethan 3 Gr. der reinen Substanz.

Die Säure, für welche ich vorläufig den Namen „Methazonsäure“ vorschlage, um ihre Abstammung von einem Stickstoffderivate des Methans anzudeuten, ist von ihrer Isomeren, der Aethylnitrolsäure, $CH_3 - C \begin{cases} NO_2 \\ N - O - H \end{cases}$, durchaus verschieden, obwohl sie ihr äusserlich nicht unähnlich ist. Sie ist sehr wenig beständig, und selbst in reinem Zustande nur wenige Tage haltbar; alsdann zersetzt sie sich allmählig unter Röthung. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, nicht in Ligroïn. Sie schmilzt unter vorhergehendem Erweichen zwischen 58° und 60° C. Beim Erkalten erstarrt sie zur stark gerötheten Krystallmasse. Bei stärkerem Erhitzen explodirt die Säure unter Feuererscheinung ziemlich stark, jedoch weniger heftig als ihr Natriumsalz. Als weiterer Unter-

schied von der Aethylnitrolsäure (welche sich beim Schmelzen bekanntlich in Essigsäure verwandelt) sei noch angeführt, dass sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Gas (die Nitrolsäuren geben Stickoxydul) entwickelt. Die Salze der neuen Säure, so das schön krystallisirte Natriumsalz, und die aus demselben mit den schweren Metallsalzen erhaltenen Niederschläge verdienen eingehende Untersuchung; über ihre Constitution wird hoffentlich das Studium ihrer Reductions- und Oxydationsprodukte Aufklärung verschaffen.

Die Methazonsäure entsteht aus dem Nitromethan nach der Gleichung:

$$2\,CH_3\,NO_2 = H_2O + C_2\,H_4\,N_2\,O_3$$

resp. ihr Natriumsalz aus dem Natriumnitromethan im Sinne des Schemas:

$$2\,CH_2\left\langle\begin{matrix}Na\\NO_2\end{matrix}\right. = Na\,O\,H + C_2\,H_3\,Na\,N_2\,O_3.$$

Vielleicht ist die Säure als eine Art von Anhydrid des Nitromethans aufzufassen, und möglicherweise im Sinne der Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_2\,NO\\CH_2\,NO\end{matrix}\right\}O$$

constituirt, für welche indess bisher noch keine bestimmten Gründe, als etwa die besonderer Einfachheit, sprechen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, März 1876.

---

193. Ph. Zöller: Schwefelkohlenstoff als Conservirungs- und Desinfectionsmittel.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei Versuchen über das Verhalten des Bodens gegen xanthogensaures Kalium beobachtete ich, dass, wenn auch dem Boden nur kleine Mengen Xanthogenat beigemischt waren und sich deshalb nur wenig Schwefelkohlenstoff entwickelte, in den Gefässen, welche die befeuchtete Mischung enthielten, niemals Pilzbildung auftrat. Letztere zeigte sich unter sonst gleichen Umständen jedoch stets in jenen Gefässen, in welchen dem Boden das Xanthogenat fehlte.

Diese Beobachtung veranlasste mich, den Schwefelkohlenstoff bezüglich seiner conservirenden und desinficirenden Wirkung zu prüfen. Bei den nachstehend beschriebenen, zur vorläufigen Mittheilung aus einer grösseren Anzahl ausgewählten Versuchen kam der Schwefelkohlenstoff nur als Dampf (bei gewöhnlicher Temperatur entstanden) zur Wirkung.

I. Versuche mit Ochsenfleisch und Kalbfleisch. Versuchsdauer 32 Tage. Temperatur zwischen 15—24° C. Das Fleisch, in Quantitäten von 250 bis 1000 Gr., befand sich unter Glasglocken, deren Volumen 1, 2, 4 bis 8 Liter betrug. Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass auf einem Glasteller ein kleines Gefäss, dessen Boden mit Schwefelkohlenstoff bedeckt war, dann das Fleisch auf einem Gestell aus Glasstäben und endlich über dem Fleische und dem Schwefelkohlenstoffgefässe einer Glasglocke sich befanden. Während der ganzen Versuchsdauer wurde die Glocke nicht abgenommen und nur für die Erhaltung des Sperrwassers Sorge getragen.

Die verschiedenen Proben der einzelnen Fleischsorten hielten sich bei der angegebenen Temperatur in dem beschränkten, Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserdampf enthaltenden Luftraum ohne jede Fäulnisserscheinung. Das Fleisch behielt seine Elasticität und veränderte nur oberflächlich seine Farbe durch Blasserwerden; im Innern hatte es vollkommen das Ansehen von frischem Fleische; beim Aufbewahren an der Luft zeigte es Neigung zum Austrocknen ohne dass hierdurch seiner nach einigen Tagen eintretenden Verschimmelung und Zersetzung vorgebeugt wurde.

II. Versuche mit Tauben und Hühnern. Geschlachtete und ausgeweidete Tauben und Hühner dienten gerupft, zur Hälfte gerupft und ungerupft den Versuchen. Versuchsdauer 32 Tage. Temperatur 15 bis 24° C. Anordnung der Versuche wie bei I., nur mit dem Unterschiede, dass die Tauben etc. nicht lagen, sondern in mit Kork gut verschlossenen, tubulirten Glasglocken an Drähten aufgehängt waren. Die ganzen Thiere hielten sich in gleicher Weise gut, wie die Fleischproben in Versuchsreihe I.

III. Versuche mit heissem Roggen-Weizen-Brode. Eben aus dem Backofen gekommenes Brod hielt sich in feuchter, schwefelkohlenstoffhaltiger Luft ohne die geringste Spur Schimmel anzusetzen. Versuche nach I. in passenden Glasglocken ausgeführt, Temperatur 15 bis 24° C. Versuchsdauer 14 Tage.

IV. Versuche mit überreifen Zwetschen. Dauer des Versuches 192 Tage, Zimmertemperatur (während des Winters sank die Temperatur in dem gut geheizten Zimmer auch Nachts nicht unter 12° C.). Der Versuch wurde in einem Glase von 20 Ctm. Höhe und 12 Ctm. Boden- und Oeffnungsdurchmesser ausgeführt. Auf dem Boden des Glases befand sich eine Wasserschicht, sowie ein kleines zu $\frac{1}{2}$ mit Schwefelkohlenstoff gefülltes Glasnäpfchen. Mit Hülfe eines aus Glasstäben bestehenden Rostes wurden die Zwetschen über das Wasser und den Schwefelkohlenstoff aufgeschichtet und das vollgefüllte Glas mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen.

Die Zwetschen, obgleich wegen Ueberreife stellenweise geplatzt, hielten sich völlig frei von Fäulniss und Schimmel; ihr Fleisch war ebenso elastisch wie bei Beginn des Versuches; nur die Farbe zeigte sich etwas bräunlich geworden, auch entwickelte sich beim Oeffnen der Früchte vom Kerne aus ein schwacher Blausäuregeruch. Zu bemerken ist noch, dass das Glas während der Dauer des Versuches 8 bis 10 Mal geöffnet wurde, ohne hierdurch die Haltbarkeit der Zwetschen zu schädigen.

In einem anderen Versuche wurden die Zwetschen über eine mehrere Centimeter hohe Schicht von Indigoküpe gebracht und das Glas mit gut aufgeschliffener Glasplatte verschlossen. Die Küpe färbte sich durch die Absorption des in dem Gefässe vorhandenen Sauerstoffs sofort dunkelblau, allein trotz der Wegschaffung des Sauerstoffes hielten sich die im Glase befindlichen Früchte nicht. Schon nach wenigen Tagen zeigten sie Zersetzung und faulten zu einer dick mit Schimmel überzogenen Masse zusammen.

V. Versuche mit Hefe. Zwei Portionen Zuckerlösung mit Presshefe gestellt zeigten nach kurzer Zeit kräftige Gährung. Die eine der gährenden Flüssigkeiten kam unter die mit Wasser abgesperrte Glasglocke neben Schwefelkohlenstoff und schon nach 12 Stunden war Gährung kaum mehr zu beobachten. In der unter gewöhnlichen Umständen befindlichen anderen Lösung dagegen steigerte sich die Gährung zu stürmischem Verlauf und wurde erst nach 3 Tagen schwächer.

VI. Versuche mit Harn. Zwei Portionen Harn wurden unter zwei mit Wasser abgesperrte Glasglocken gebracht mit dem Unterschied jedoch, dass in der einen Glocke neben dem Harngefässe noch ein kleines Schälchen mit etwas Schwefelkohlenstoff stand. Versuchsdauer 18 Tage, Temperatur 15 bis 24° C. Schon nach 5 Tagen hatte sich in dem Harne, welcher sich nicht in der schwefelkohlenstoffhaltigen Luft befand, die bekannte weissliche Decke des faulenden Harnes gebildet und am Ende des Versuches war er völlig übelriechend geworden und reagirte stark alkalisch. Dagegen zeigte der Harn in der Schwefelkohlenstoffatmosphäre zwar Trübung aber keine Zersetzung; er reagirte wie frischer Harn und übte keine alkalische Reaction auf Curcumapapier und rothes Lackmuspapier.

Indem ich mir die weitere Untersuchung vorbehalte, genügen die mitgetheilten Versuche zum Beweise, dass der Schwefelkohlenstoff jedenfalls ein sehr wirksames Conservirungs- und Desinfectionsmittel ist, um so wirksamer als derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigt und in einem verhältnissmässig sehr wenig Schwefelkohlenstoffdampf enthal-

tenden Luftraum jede Schimmelbildung und Fäulnisserscheinung ausgeschlossen ist.

Ich bin fest überzengt, dass man Fleisch und andere leicht faulende und veränderliche Substanzen in einer Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre sehr lange conserviren kann; und wenn, wie es mir nach verschiedenen Versuchen nicht unwahrscheinlich erscheint, sich das Fleisch etc. zum Genusse eignet, dann wäre diese so leicht ausführbare Conservirungsmethode für den Transport von Lebensmittel, für die Approvisionirung von Städten, für die Verproviantirung von Festungen u. s. w. von ganz ausserordentlichem Werthe. Schliesslich bemerke ich noch bezüglich der Anwendung des Schwefelkohlenstoffes als Desinfectionsmittel, dass durch die von Hrn. Grethe und mir empfohlenen xanthogensauren Alkalien eine dauernde Quelle von reinem Schwefelkohlenstoff in jedem Boden eröffnet werden kann.

Wien, Chem. Laborator. der k. k. Hochschule für Bodencultur, den 6. Mai 1876.

---

194. W. Michler: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. Mai.)

Einwirkung des Diphenylharnstoffchlorids auf Diphenylamin.

— Tetraphenylharnstoff. —

Zur Darstellung dieses Harnstoffs, den ich schon in meiner letzten Mittheilung kurz beschrieb, und den auch Willm und Girard[1]) vermuthen, erhalten zu haben, wurden etwas mehr als zwei Moleküle Diphenylamin mit einem Molekül Harnstoffchlorid im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang auf ca. 200—220° erhitzt. Das Einwirkungsprodukt wurde hierauf mit Chloroform versetzt und das überschüssige Diphenylamin mit trockenem Salzsäuregas gefällt. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung blieb der gebildete Harnstoff noch mit einem rothen Farbstoff behaftet in kleinen Krystallen zurück. Durch Waschen mit kaltem Alkohol wird derselbe in weissgelben Kryställchen erhalten. Derselbe löst sich leicht in kochendem Alkohol und schmilzt bei 183° C. (uncorr.).

Die Analysen ertheilen dem Körper die Formel des Tetraphenylharnstoffs:

[1]) Willm und Girard, Centralblatt 1876, S. 269, aus Bull. Soc. Chim. Paris N. S. 25, 248.

$$CO\begin{matrix} \diagup N(C_6H_5)_2 \\ \diagdown N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

	Berechnet.	Gefunden.
H	5.5 pCt.	5.70 pCt.
C	82.42 -	82.9 -

Beim Erhitzen mit Salzsäure (1.12 spec. Gew.) im zugeschmolzenen Rohr auf 250° spaltet sich derselbe glatt in Diphenylamin und Kohlensäure:

$$CO\begin{matrix} \diagup N(C_6H_5)_2 \\ \diagdown N(C_6H_5)_2 \end{matrix} + HOH = CO_2 + 2\,NH(C_6H_5)_2.$$

Beim Oeffnen der Röhre war starker Druck in derselben. Das entweichende Gas wurde durch Einleiten in Barythydrat als Kohlensäure erkannt und das gebildete Diphenylamin durch den richtigen Schmelzpunkt als solches charakterisirt.

Einwirkung des Diphenylharnstoffchlorids auf Diäthylamin.

— Unsymmetrischer Diphenyldiäthylharnstoff. —

Bringt man Diäthylamin mit dem Harnstoffchlorid zusammen, so ist die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig. Desshalb wurde das Harnstoffchlorid in einem Kölbchen mit Rückflusskühler in Chloroform gelöst und in die Lösung unter Abkühlung allmählig ein Ueberschuss von wasserfreiem Diäthylamin eingetragen, so dass auf ein Molekül Harnstoffchlorid etwas mehr als zwei Moleküle Diäthylamin kamen. Die Reaction geht nach einiger Zeit lebhaft vor sich; zur Beendigung derselben wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Entfernung des Chloroforms wurde das Reactionsprodukt mit Wasser gewaschen und der unlösliche Harnstoff aus Alkohol umkrystallisirt.

Derselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol und bildet kleine blättrige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 54° C. liegt.

Die Verbrennung ertheilt dem Körper die Formel eines Diphenyldiäthylharnstoffs

$$CO\begin{matrix} \diagup N\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ \diagdown N\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	76.11 pCt.	76.13 pCt.
H	7.46 -	7.93 -

Bei der Destillation mit Kalihydrat spaltet sich der Körper glatt in Diphenylamin, Diäthylamin und Kohlensäure:

$$CO\left\{\begin{matrix} N\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix} \\ N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right. + HOH = CO_2 + NH(C_6H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2$$

Ein mit diesem isomerer Harnstoff wird erhalten durch

Einwirkung von Aethylphenylharnstoffchlorid auf Aethylanilin.

— Symmetrischer Diphenyläthylharnstoff. —

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Aethylanilin mit Phosgengas gesättigt und das so gebildete Aethylphenylharnstoffchlorid, das in einer früheren Mittheilung beschrieben ist, mit dem gleichen Volumen Aethylanilin versetzt und das Gemisch einige Stunden auf ca. 130° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde hierauf mit Wasser und Salzsäure gereinigt und der darin unlösliche Harnstoff aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich beim Verdunsten in hübschen Krystallen ausscheidet, deren Schmelzpunkt bei 79° C. liegt.

Die Verbrennung lieferte die Zahlen des Diäthyldiphenylharnstoffs:

$$CO\left\{\begin{matrix} N\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_5\end{matrix} \\ N\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	76.11 pCt.	75.82 pCt.
H	7.46 -	7.60 -

Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Aethylanilin.

— Triphenyläthylharnstoff. —

Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein Molekül Harnstoffchlorid mit etwas mehr als zwei Molekülen Aethylanilin einige Zeit auf 130° erhitzt. Die weitere Behandlung und Reinigung des Produkts geschieht auf dieselbe Weise wie sie bei den früher beschriebenen Harnstoffen vorgenommen wurde. Durch Waschen mit Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in Form kleiner Nadeln erhalten.

Die Verbrennung lieferte Zahlen, welche für einen Triphenyläthylharnstoff sprechen:

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_3 \\ CO \\ \quad N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_2H_5\end{array} \end{array}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	79.16 pCt.	79.52 pCt.
H	5.5 -	5.80 -

Charakteristisch ist das Verhalten der Harnstoffe, welche die Gruppe $N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\end{array}$ enthalten gegen concentrirte Schwefelsäure, indem sie mit derselben noch die charakteristische Blaufärbung des Diphenylamins zeigen; so geben alle soeben beschriebenen vierfach substituirten Harnstoffe mit alleiniger Ausnahme des symmetrischen Diphenyldiäthylharnstoffs, welcher 2 Mal die Gruppe $N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_2H_5\end{array}$ enthält, sowie der unsymmetrische Diphenyl- und der Triphenylharnstoff diese charakteristische Reaction.

In analoger Weise wie Anilin auf das Harnstoffchlorid einwirkt, wirkt auch Toluidin unter Bildung dreifach substituirter Harnstoffe. Ich habe mit Hrn. H. Scheure hierüber Versuche angestellt.

Einwirkung von Toluidin auf das Diphenylharnstoffchlorid.

— Diphenyltolylharnstoff. —

Die Darstellung dieses Körpers wird in analoger Weise ausgeführt, wie dies früher für die Einwirkung von Anilin auf Harnstoffchlorid beschrieben wurde. Es wurden 2 Mol. Paratoluidin mit 1 Mol. Harnstoffchlorid in Chloroform gelöst und das Gemisch ca. eine halbe Stunde auf 130° C. erhitzt. Nach dem Reinigen auf die früher schon mehrfach angegebene Weise wurde der dreifach substituirte Harnstoff durch Umkrystallisiren aus Alkohol in hübschen, weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 130° C. (uncorr.) liegt. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ertheilt dem Körper die Formel des Diphenyltolylharnstoffs:

$$\begin{array}{l} \quad N\begin{array}{l}H\\C_7H_7\end{array} \\ CO \\ \quad N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\end{array} \end{array}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	79.43 pCt.	79.82 pCt.
H	5.96 -	6.20 -

Bei der Darstellung dieses Körpers ist höheres oder längeres Erhitzen ebenfalls zu vermeiden, da sonst leicht ähnliche Umsetzungen

wie sie bei dem Di- und Triphenylharnstoff beschrieben wurden, stattfinden.

Als nämlich das obige Gemisch von Toluidin und Diphenylharnstoffchlorid mit einem Ueberschuss von Toluidin mehrere Stunden auf 130° erhitzt wurde, resultirte ein in Alkohol schwer löslicher Körper, dessen Schmelzpunkt bei 256° C. lag.

Nach den früher gefundenen Resultaten war zu erwarten, dass dieser Körper Ditolylharnstoff repräsentirt, indem hierbei die Reaction in folgendem Sinne verläuft:

$$CO\begin{array}{l} N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\end{array} \\ N\begin{array}{l}C_7H_7\\H\end{array}\end{array} + N\begin{array}{l}C_7H_7\\H_2\end{array} = CO\begin{array}{l} N\begin{array}{l}C_7H_7\\H\end{array} \\ N\begin{array}{l}C_7H_7\\H\end{array}\end{array} + N(C_6H_5)_2H.$$

Um die Identität mit Ditolylharnstoff nachzuweisen, wurde derselbe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von Toluidin in Chloroform dargestellt. Der erhaltene Diparatolylharnstoff krystallisirte aus der alkoholischen Lösung ebenfalls in jenen verfilzten Nadeln, welche an demselben Thermometer bei ca. 256° C. schmolzen.

Durch Destillation mit Kalihydrat spaltet sich der Diphenyltolylharnstoff in Diphenylamin, Toluidin und Kohlensäure.

$$CO\begin{array}{l} N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\end{array} \\ N\begin{array}{l}C_7H_7\\H\end{array}\end{array} + HOH = N\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{array} + N\begin{array}{l}C_7H_7\\H\\H\end{array} + CO_2.$$

Auch Orthotoluidin wirkt in ähnlicher Weise auf das Harnstoffchlorid ein. Es bilden sich jedoch nebenbei immer Harze, welche von dem Harnstoff etwas schwer zu entfernen sind. Da uns momentan kein absolut reines Orthotoluidin zu Gebot stand, sondern dasselbe noch mit etwas Paratoluidin verunreinigt war, so haben wir den isomeren Harnstoff nicht näher untersucht. Wir haben nun beobachtet, dass er sich unter ähnlichen Bedingungen bildet und ferner ebenfalls beim Erhitzen mit überschüssigem Pseudotoluidin auf höhere Temperatur eine ähnliche Umsetzung erleidet wie sein Isomerer.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

195. W. Michler: Zur Constitution der Cyansäure.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich den unsymmetrischen Diphenylharnstoff beschrieben. Es schien mir von Interesse, denselben der trocknen Destillation zu unterwerfen, wobei zu erwarten war, dass er entweder unter Wasserabspaltung Diphenylcyanamid bilde:

$$CO\begin{array}{l}\cdot NH_2\\ \cdot N(C_6H_5)_2\end{array} = H_2O + C\begin{array}{l}\equiv N\\ \cdot N(C_6H_5)_2\end{array}$$

oder aber dass er sich spalte in Cyansäure und Diphenylamin:

$$CO\begin{array}{l}\cdot NH_2\\ \cdot N(C_6H_5)_2\end{array} = CONH + N\begin{array}{l}H\\ (C_6H_5)_2.\end{array}$$

Bei einem Vorversuch beobachtete ich, dass bei der trocknen Destillation des Körpers keine Wasserabspaltung stattfand, sondern dass als Destillationsprodukt ein Körper resultirte, der nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol sich als Diphenylamin erwies. Gleichzeitig trat der zu Thränen reizende Geruch der Cyansäure auf. Um die Cyansäure bestimmt nachzuweisen, wurde in einer zweiten Operation Diphenylharnstoff aus einem Retörtchen destillirt, das Destillationsprodukt in Ammoniak geleitet, wobei sich Diphenylamin ausschied. Die hiervon abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen Krystalle, welche sich als gewöhnlicher Harnstoff erwiesen.

Diese Reaction ist nicht ohne Bedeutung für die Constitution der Cyansäure.

Dem Diphenylharnstoff, welcher sich aus Harnstoffchlorid und alkoholischem Ammoniak bildet, kann nur die Constution

$$CO\begin{array}{l}\cdot NH_2\\ \cdot N\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_6H_5\end{array}\end{array}$$ zukommen,

liefert er bei der trocknen Destillation Diphenylamin und Cyansäure, so kann letzterer nur die Formel $C\begin{array}{l}=NH\\ =O\end{array}$ zukommen, welche gegenüber dem jetzt wohl von den meisten Chemikern verlassenen Schema $CN\cdots OH$, hierdurch von Neuem gestützt wird.

Wie zu erwarten, spaltet sich auch der Triphenylharnstoff bei der trocknen Destillation in Cyansäurephenyläther und Diphenylamin:

$$CO\begin{cases}N^{H}C_6H_5\\N^{C_6H_5}_{C_6H_5}\end{cases} = CONC_6H_5 + N\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Die Destillation wurde aus einem kleinen Destillirkölbchen vorgenommen. Das Destillat, welches den höchst penetranten Geruch des Cyansäurephenyläthers zeigte, wurde in Ammoniak geleitet, etwas erwärmt und noch warm filtrirt, der Rückstand erwies sich als Diphenylamin. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten lange Nadeln von Monophenylharnstoff, welcher sich durch den richtigen Schmelzpunkt (144° C.) als solcher erwies, sowie durch Erhitzen mit Anilin in Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235° übergeführt wurde.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.

196. W. Michler: Synthese aromatischer Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 11. Mai.)

In einer früheren Abhandlung [1]) habe ich die Darstellung des Chlorids der Dimethylamidobenzoësäure beschrieben, welches sich aus Phosgen und Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung bildet:

$$C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + COCl_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases}COCl\\N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\end{cases}$$

Es schien möglich, dass diese Verbindung durch weitere Einwirkung auf Dimethylanilin ketonartige Verbindungen bilden werde.

In Dimethylanilin wurde so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet, bis ersteres stark den Geruch des Gases zeigte. Alsdann wurde noch etwa das halbe Volumen Dimethylanilin zugesetzt und das Gemisch auf ca. 120° erhitzt.

Nach Beendigung der Reaction bildet das Einwirkungsprodukt einen Krystallbrei, der mit einem blauen Farbstoff durchzogen ist, welcher die Haut sowie Wolle stark blau färbt. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser versetzt und das noch überschüssig vorhandene Dimethylanilin durch Kochen mit Wasser verflüchtigt. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Salzsäure behandelt. Es löst sich jedoch hiebei nur ein Theil, während ein anderer Theil ungelöst zurückbleibt, welcher leicht in heissem

[1]) Diese Berichte IX, 400.

Alkohol löslich ist. Die erhaltene salzsaure Lösung wurde zunächst mit Natronhydrat ausgefällt, und die gefällte Base aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in hübschen, gelblichen Blättchen erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei ca. 179° C. (uncorr.). Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt die Eigenschaften einer Base. Eine Verbrennung gab Zahlen, welche für die Formel

$$CO\begin{cases}C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\ C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

sprechen, wonach diese Verbindung als ein vierfach methylirtes Diamidobenzophenon aufzufassen ist.

	Berechnet.	Gefunden.
C	76.11 pCt.	75.92 pCt.
H	7.40 -	7.46 -

Die Reaction verläuft hiernach in folgendem Sinn:

$$\begin{matrix}CO\,Cl\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} = HCl + CO\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2.\end{cases}$$

Mit Platinchlorid bildet der Körper ein hübsches Doppelsalz, welches sich auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid zu dem salzsauren Salz in kleinen, goldglänzenden Blättchen abscheidet.

Eine Platinbestimmung ertheilt dem Doppelsalz die Formel:

$$CO\begin{cases}C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\ C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases} 2\,HCl + PtCl_4.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	27.40 pCt.	27.48 pCt.

Es handelte sich nun noch darum, den nebenbei entstandenen Körper zu untersuchen. Derselbe ist weder Säure noch Base, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei ca. 122° C. (uncorr.).

Eine Verbrennung des Körpers stimmt für die Formel:

$$C_6H_3\left(N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)\begin{cases}CO - C_6H_4N(CH_3)_2\\CO - C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 75.18 pCt.	75.12 pCt.
H	= 7.2 -	7.07 -

Es ist somit dieser Körper dadurch entstanden, das 2 Mol. des imethylamidobenzoësäurechlorids mit einem Mol. Dimethylanilin in eaction getreten sind:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ CO\,Cl\end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2$$

$$= C_6H_3\left(N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right)\begin{matrix}\diagup CO - C_6H_4 - N(CH_3)_2\\ \diagdown CO - C_6H_4 - N(CH_3)_2\end{matrix}$$

und der Körper muss als Substitutionsprodukt eines der von Zincke beschriebenen Dibenzoylbenzole angesehen worden. Man kann denselben in bezeichnender Weise durch keinen kürzeren Namen als Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol ausdrücken. Die Verbindung bildet leicht grosse, wohl ausgebildete Krystalle, welche Hr. Arzruni im Laboratorium des Hrn. P. Groth in Strassburg zu messen die Güte hatte. Derselbe machte über die Krystallform folgende Mittheilungen:

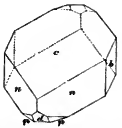
Kleine citronengelbe, durchsichtige Krystalle, tafelartig nach der Basis.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Flächen: $n = \infty P_2$, $b = \infty P \infty$, $p = P$, $d = P \infty$, $c = o P$.

Normalwinkel.

	Gemessen.	Berechnet.
*$p : c$	75° 33′	—
*$p : p$	58 38½	—
$p : b$	60 39½	60° 40½′
$n : p$	43 23	42 26
$d : p$	29 20	29 19
*$n : c$	65 6½	—
$n : n$	86 30	87 18
$n : b$	46 33	46 21.



Aus den mit * bezeichneten Grundwerthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.5865 : 1 : 0.7138$$

und $\beta = 125^\circ\ 18'$.

Durch $o P$ eine Axe sichtbar — Axenebene = Symmetrieebene.

Eine der Hauptschwingungsrichtungen bildet in der Symmetrieebene mit der Axe c einen Winkel von circa 0° 30′ im spitzen Winkel.

Versuche zur Verallgemeinerung der beschriebenen Reactionen sind im Gange.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

197. E. Salkowski: Bildung von Allantoin aus Harnsäure im Thierkörper.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Im Verfolg meiner Arbeiten über die Bildung des Harnstoffs im Organismus habe ich auch das Verhalten von mit der Nahrung zugeführter Harnsäure aufs Neue in Betracht gezogen. Da alle bisherigen Beobachter das Vorkommen von Allantoin in dem nach Harnsäurefütterung entleerten Harn in Abrede stellen, vielmehr angeben, dass die Harnsäure in Harnstoff und Oxalsäure übergehe, so ging ich zunächst darauf aus, diese letzte Angabe sicher zu stellen (dieselbe stützt sich nur auf quantitative Bestimmungen des Harnstoffs mit Quecksilberlösung, bietet also, wie man leicht sieht, keine hinreichende Sicherheit). Ich habe zur Feststellung der Harnstoffzunahme in diesen, wie in allen meinen anderen Versuchen, die Bunsen'sche Methode angewendet, nachdem ich sie in entsprechender Weise erweitert und modificirt hatte. Die Bunsen'sche Methode gründet sich bekanntlich darauf, dass Harnstoff durch ammoniakalische Chlorbariumlösung bei hoher Temperatur — ich wählte 220—230° — im zugeschmolzenen Rohr in kohlensaures Ammoniak übergeführt wird. Der gebildete kohlensaure Baryt erlaubt einen Schluss auf die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs. Allein der Einwirkung dieses Reagens unterliegt auch eine Reihe normal oder unter gewissen Bedingungen im Harn vorkommender Körper, so das Kreatinin und Kreatin, die Harnsäure, das Allantoin (Claus[1]), die Uramidosäuren u. s. w. Alle diese geben CO_2 und NH_3, das Allantoin gleichzeitig Oxalsäure u. s. w.; Harnstoff kann durch diese Reaction erst dann als nachgewiesen gelten, wenn man feststellt, dass bei der Zersetzung $2NH_3$ auf $1CO_2$ entsteht; jede Aenderung dieses Verhältnisses deutet auf andere Substanzen hin. Sehr zweckmässig ist ausserdem die Bestimmung der Alkalescenz der Reactionsflüssigkeit vor und nach dem Erhitzen: sie darf sich nicht ändern, wenn es sich in der That um Harnstoff handelt, wohl aber ändert sie sich in der verschiedensten Weise, wenn neben dem Harnstoff noch andere Substanzen in der Flüssigkeit enthalten sind, die der Zersetzung unterliegen.

Um alle diese Zwecke zu erreichen, benutzte ich eine gesättigte wässrige Chlorbariumlösung mit einem Zusatz von 15 bis 20 CC. 30 procentiger Natronlauge pro Liter. Handelt es sich um Harn, so werden gleiche Vol. Harn und alkalische Barytlösung gemischt, nach einigen Minuten filtrirt, in 15 CC. des Filtrates die Alkalescenz durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure festgestellt, andere 15 CC. schnell eingeschlossen. Beide Operationen lassen sich bei einiger Uebung ausführen, ohne

[1]) Diese Ber. VII, S. 226.

dass die Harnbarytmischung die geringste Trübung durch ausgeschiedenen $BaCO_3$ zeigt. Das Rohr wird als dann cca. 4 Stunden erhitzt, geöffnet, $BaCO_3$ herausgespült, schnell abfiltrirt und nachgewaschen, im Filtrat und Waschwasser die Alkalescenz mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure bestimmt, alsdann noch einige Tropfen Säure hinzugesetzt, eingedampft und die Menge des gebundenen NH_3 durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. ermittelt. Der kohlensaure Baryt wird getrocknet und gewogen, ev. in einem Theil die CO_2 bestimmt, die salzsaure Lösung aber jedenfalls auf Oxalsäure untersucht. Man kann auch den ausgewaschenen $BaCO_3$ direct in HCl lösen, diese Lösung mit der durch Ausspülen des Rohrs mit verdünnter HCl erhaltenen vereinigen, das Barium als $BaSO_4$ bestimmen und das Filtrat von $BaSO_4$ auf Oxalsäure untersuchen. Die Differenz der beiden alkalimetrischen Bestimmungen beträgt beim Harn in meinen Fällen nur 2 bis $2\frac{1}{2}$ CC. $\frac{1}{10}$ Säure. Zum Theil ist die Alkalescenzabnahme in einem unvermeidlichen Fehler begründet: ein Entweichen von etwas NH_3 aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit ist nicht ganz zu vermeiden, indessen handelt es sich beim Harn wohl nicht allein um Ammoniakverlust, sondern wahrscheinlich auch nur eine geringfügige Säurebildung, für die sich mehrere Möglichkeiten denken liessen. Die Alkalescenzabnahme ist nämlich bei Zersetzung reiner Substanzen noch geringer. Die so modificirte Methode kann als eine Art indirecter Elementar-Analyse angesehen werden. Sehr zweckmässig ist es, neben dieser Harnstoffbestimmung noch einen Theil des Harn abzudampfen, mit Salpetersäure zu fällen u. s. w. Auch muss, wenn nicht die Gesammtschwefel-, so mindestens die Schwefelsäureausscheidung stets controlirt werden.

Nach diesen Methoden stellte ich zunächst einen Fütterungsversuch an einem Hunde an, der 12 Tage umfasste. Die Menge der im Darmkanal resorbirten Harnsäure ist stets nur gering, so dass das Plus an N im Harn durchschnittlich nur $1\frac{1}{2}$ Grm. per Tag beträgt. Im Uebrigen sprachen die Versuchsresultate für die von alten Autoren angegebene Bildung von Harnstoff aus Harnsäure; abweichend war indessen die stärkere Abnahme der Alkalescenz der Flüssigkeit; während dieselbe sonst nur 2 CC. $\frac{1}{10}$ Lauge betrug, ergab sich an den Fütterungstagen eine Säurebildung von 6 bis 7 CC. $\frac{1}{10}$ Normalsäure. Zieht man die von Claus für die Zersetzung des Allantoins durch Alkalien gegebene Formel in Betracht, so ergiebt sich ein Ueberschuss von Säure bei der Zersetzung. 3 Mol. Allantoin geben nach ihm $12NH_3$, $6CO_2$, 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure. 3 Mol. Allantoin würden also Säure liefern, entsprechend 5 Mol. Natriumhydrat. Die Versuche, die ich selbst angestellt, nähern sich diesem theoretischen Verhältniss, bleiben indessen etwas dagegen zurück, durchschnittlich bildete 0.01 Grm. Allantoin bei der Zersetzung mit

alkalischer Chlorbariumlösung 1 CC. $\frac{1}{10}$ Normalsäure. Es war nun offenbar das nächstliegende, die Säurebildung auf die Anwesenseit von Allantoin im Harn zu beziehen. In der That krystallisirte beim Einengen des Harns auf $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{8}$ des Volumens im Lauf eines Tages Allantoin heraus, ja bei einem 2. Hunde trat an einigen Tagen sogar Allantoin in Form eines Sedimentes auf. Wie beträchtlich die aus der Harnsäure gebildeten Mengen sind, geht aus folgender Angabe hervor. Aus dem Harn eines Hundes, der an 2 Tagen jedesmal 4 Grm. Harnsäure erhielt, konnte 1.42 Grm. Allantoin (einmal umkrystallisirt) dargestellt werden. Dasselbe ist durch Elementaranalysen — sowie durch krystallographische Messungen, die mein Bruder die Güte hatte, anzustellen — als mit dem aus Harnsäure dargestellten identisch erwiesen. Im Ganzen ist die Darstellung des Allantoins an etwa 20 Tagen vorgenommen, so dass sie als völlig feststehend und regelmässig angesehen werden kann. — Oxalsäure fand sich nur in sehr geringer Menge im Harn, Harnsäure in Spuren. — Ob neben dem Allantoin noch Harnstoff gebildet wird, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Berechnet man aus der gebildeten Säuremenge die Menge des Allantoins, so bleibt diese Zahl allerdings nicht unbeträchtlich hinter der aus der Bunsen'schen Bestimmung abgeleiteten Stickstoffmenge zurück, indessen ist die Differenz doch nicht gross genug, um einen sichern Schluss darauf zu bauen. Auch die directe Ausfällung von salpetersaurem Harnstoff gab keine entscheidende Resultate. Versuche an Menschen und Pflanzenfressern sind noch im Gange. Zum Schluss weise ich noch darauf hin, dass mir diese modificirte Methode ein Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein scheint, um zu untersuchen, ob bei Allgemeinerkrankungen oder experimentellen Eingriffen abnorme Stoffwechselprodukte im Harn oder in den Geweben auftreten — Untersuchungen, die systematisch bisher nicht vorgenommen sind und die ich, soweit die Anwendung dieser Methode dabei in Betracht kommt, einstweilen noch mir zu überlassen bitte.

---

198. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

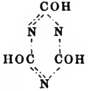
XXXV. Ueber die Struktur der Cyansäure und Cyanursäure.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Bei der Erklärung seiner schönen Untersuchungen über die Guanamine und deren Derivate gelangt Hr. Nencki zu dem Schluss (oder geht auch vielleicht von der Voraussetzung aus), dass die Cyanursäure **nicht** als die Trihydroxylverbindung der Prussiangruppe aufzufassen ist, sondern dass ihr die Strukturformel:

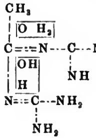


zukomme; auch von anderer Seite (vergl. Hr. Weith, diese Ber. IX, 461) wird die letztere Formel „als durch die von Hrn. Nencki entdeckten Reactionen sehr wahrscheinlich gemacht" bezeichnet. Ich bin weit davon entfernt, eine Controverse über die grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Formel im Allgemeinen zu beginnen, aber ich glaube es doch nicht unterlassen zu sollen, darauf aufmerksam zu machen, dass ich in den von Hrn. Nencki entdeckten Reactionen durchaus keinen Beleg für die grössere Wahrscheinlichkeit der Imidnatur der Cyanursäure erblicken kann, dass dieselben vielmehr ebenso einfach auch auf die Cyansäureformel:

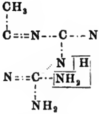


zurückgeführt werden können.

In Betreff der Entstehung der Guanamine theile ich die von Hrn. Weith (diese Ber. IX, 458) entwickelte Ansicht, nur denke ich mir die Wasserstoff- und Ammoniakabgabe der beiden Guanidinmoleküle z. B. für die Acetoguanaminbildung in etwas anderer Weise. Aus dem einen Guanidinmolekül nämlich treten aus einer Amidgruppe die 2 Wasserstoffatome mit dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Essigsäure aus dem anderen Guanidinmolekül aber aus der Imidgruppe 1 Wasserstoffatom mit dem Hydroxylrest zusammen, wie es das folgende Schema zeigt:



Indem nun aus dem einen hier zu unterst geschriebenen Guanidinrest die eine NH_2-Gruppe mit dem Wasserstoffatom der Imidgruppe des anderen Guanidinrestes zu Ammoniak zusammentritt, entsteht:

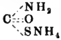


das Acetoguanamin als ein Diamidoderivat der acetylirten Prussiangruppe, gewissermaassen Melamin (Cyanurtriamin), in welchem eine Methyl- statt einer Amidgruppe vorhanden ist. — Die Ableitung des Guanids als Monohydroxyl-, des Guanamids als Dihydroxyl- und der bei Oxydation entstehenden Cyanursäure als Trihydroxylverbindung ergiebt sich dann von selbst.

Für die Cyansäure hatte vor kurzer Zeit (diese Ber. IX, 436) Hr. Fleischer versucht, einen experimentellen Beleg beizubringen, welcher die Strukturformel:



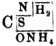
beweisen soll. Ich muss gestehen, dass ich auch diesen nicht als solchen anerkennen kann. Hr. Fleischer geht dabei von oxysulfocarbaminsaurem Ammoniak aus und zieht aus der Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper entschwefeln lässt den Schluss, dass demselben die Formel:



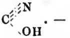
und nicht die Formel:



zukomme. Mir scheint der umgekehrte Schluss zu Gunsten der letzteren Formel mindestens ebenso gerechtfertigt: wie beim Entschwefeln Sulfoharnstoff in Cyanamid:  geht unsere Verbindung in:



über, und nach dieser Auffassung ergiebt sich dann für cyansaures Ammoniak gerade die von Hrn. Fleischer verworfene Formel, und, wenn man daraus weiter schliessen will, für die Cyansäure die Formel:



Freiburg, 11. Mai 1876.

Correspondenzen.

199. A. Henninger, aus Paris, 9. Mai 1876.

Akademie, Sitzung vom 10. April.

Hr. Boussingault beschreibt Versuche über die Vegetation des Mais in einer kohlensäurefreien Atmosphäre. Die Pflanzen entwickeln sich dabei im Anfange ziemlich gut, treiben grüne Blätter, sterben jedoch bald ab; ihr Gesammtgewicht ist etwas kleiner als das Gewicht der gesäeten Maiskörner. Die Differenz wird durch einen Verlust an Kohlenstoff und Sauerstoff bedingt, welche als Kohlensäure in der Atmosphäre enthalten waren. Die zur Entwicklung der Blätter erforderliche Kohlensäure wird daher, in ursprünglich kohlensäurefreier Atmosphäre durch Zerstörung eines anderen Theiles der Pflanze gebildet.

Die HH. P. Champion und H. Pellet berichten über das Drehungsvermögen des Asparagins und über den Einfluss dieses Körpers auf die optische Zuckerprobe. In wässeriger Lösung besitzt das Asparagin das Drehungsvermögen — 6° 14′ für die gelbe Natriumlinie; in ammoniakalischer Lösung, welche 10 Volumprocente Ammoniak enthält, findet man das Rotationsvermögen — 10° 47′; diese Zahl nimmt mit dem Ammoniakgehalt zu. Endlich, bei Gegenwart von Mineralsäuren schlägt die Drehung nach rechts um; so beträgt das Rotationsvermögen in salzsaurer Lösung (10 Volumprocente Salzsäure enthaltend) + 37° 27′.

Versetzt man gleiche Volumina Rübensaft, einerseits mit Bleiessig und andererseits mit Bleiessig und Asparagin, so besitzt die letztere Flüssigkeit, obschon alkalisch, ein höheres Drehungsvermögen als die asparaginfreie Lösung.

Da die Zuckerrübe 2—3 pCt. Asparagin enthalten kann (Dubrunfaut), so finden sich im Safte häufig beträchtliche Mengen dieses Körpers vor, und die optische Zuckerprobe ergiebt alsdann zu hohe Resultate. In einigen Fällen kann der Fehler 0.7 Grm. auf 100 CC. Flüssigkeit betragen. Es ist jedoch sehr leicht, den Fehler zu besei-

tigen, da Essigsäure, in hinreichender Menge hinzugesetzt, das Rotationsvermögen des Asparagins zerstört; auf 100 CC. Flüssigkeit muss man 10 CC. Essigsäure (50procentige) anwenden.

Hierauf kann man ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Asparagins im Rübensafte gründen; man ermittelt einerseits die Rotationsabnahme, welche der Saft durch Zusatz von Essigsäure erleidet, und andererseits die durch Zusatz einer bekannten Asparaginmenge erzeugte Rotationszunahme; eine einfache Proportion ergiebt alsdann die in dem Rübensafte enthaltene Menge Asparagin.

Hr. F. M. Raoult beschreibt ein einfaches Absorptionseudiometer, welches aus einer unten und oben mit Glashähnen versehenen Bürette besteht.

Hr. Th. Schloesing berechnet im Anschluss an seine vorhergehende Mittheilung theoretisch den Ammoniakaustausch, welcher unter verschiedenen Umständen zwischen Wolken und dem daraus entströmenden Regen stattfindet.

Hr. F. Landolph hat das Anethol bei 260° durch Jodwasserstoff reducirt und als Hauptprodukt die Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und $C_{12}H_{22}$ erhalten, nebenbei entstehen etwas Benzol, Hexylen und oberhalb 300° destillirende Kohlenwasserstoffe (Condensationsprodukte der vorhergehenden); die entwickelten Gase bestehen aus Wasserstoff, welcher nur 2—3 pCt. Kohlenwasserstoff enthält.

Der Körper C_8H_{16} siedet gegen 150°; er bildet ungefähr den dritten Theil des Reductionsproduktes. Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ entsteht in noch etwas grösserer Menge als der vorhergehende. Er siedet bei 210—212° und besitzt die Dampfdichte 5.71 (mit dem Hofmann'schen Apparate im Anetholdampfe bestimmt). Der theoretische Werth ist 5.73. Dieser Kohlenwasserstoff vereinigt sich mit Brom.

Gestützt auf seine früheren Untersuchungen, wonach bei der Oxydation des Anethols ungefähr gleiche Mengen Anisaldehyd C_8H_8O und Aniskampfer $C_{10}H_{16}O$ entstehen und ferner die Bildung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und $C_{12}H_{22}$ in Betracht ziehend, entwickelt Hr. Landolph theoretische Speculationen über die Constitution des Anethols, welche hier wiederzugeben zu weit führen würde. Ich will nur erwähnen, dass Hr. Landolph der Existenz einer Methylgruppe in dem Anethol (Ladenburg) nicht Rechnung trägt, und sich genöthigt sieht, die Formel des Anethols zu verdoppeln, was mit der Dampfdichte im Widerspruche steht.

Akademie, Sitzung vom 17. April.

Hr. Berthelot veröffentlicht den ersten Theil einer Abhandlung über die durch Wärme erzeugten Kohlenwasserstoffe und über die

Zusammensetzung des Leuchtgases, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Hr. Des Cloizeaux beschreibt unter dem Namen Microclin einen triklinischen Kalifeldspath, der sich hauptsächlich durch seine optischen Eigenschaften von den Orthoklas unterscheidet. Diese neue Feldspathart ist nicht mit der von Breithaupt Microclin benannten zu verwechseln, denn letztere ist nichts anderes als ein stark natriumhaltiger Orthoklas.

Der Microclin von Des Cloizeaux findet sich in Granit, Pegmatit und Gneiss unter der Form von mehr oder weniger entwickelten Massen oder Krystallen, welche gewöhnlich gross sind und welche den einfachen oder verwachsenen Orthoklaskrystallen sehr ähneln.

Als Microclin werden aufgeführt der Amazonit, ein Feldspath von Maguet Cove (Arkansas), ein hellgrüner, schillernder Feldspath von Mineral Hill (Pensylvanien); ein weisser Feldspath von Everett (Massachusetts), weisse, graue, rothe oder röthliche Feldspatharten von Arendal (Schweden), von Australien, von Kangerdluarsuk (Grönland) etc. etc.

Winkel O P : ∞ P̄ ∞ = 90° 16'; Dichte 2.54 — 2.576.

Hr. Domeyko zeigt der Akademie an, dass er unter den Mineralien der Wismuthgrube Constaucia (Bolivia) ein neues Wismuthmineral aufgefunden; er benannte dasselbe Daubreït. Gelbweisse oder graue, erdige, von krystallinischen Blättchen durchsetzte Masse; Härte 2—2.5; Dichte 6.4—6.5. Formel $(Bi_2O_3)_2 BiCl_3$

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. April.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hält einen längeren Vortrag über das Vorkommen und die Gewinnung des Galliums. Er bespricht ausführlich die Methode, welche er zur Extraction und Reinigung des neuen Metalls anwendet und die im Wesentlichen darauf beruht, dass Gallium durch Zink aus neutraler Lösung als basisches Salz gefällt wird, ferner durch Schwefelwasserstoff nur aus essigsaurer Lösung fällbar ist[1]) und endlich aus siedender Lösung durch Natriumcarbonat vor dem Zink niedergeschlagen wird. Die verschiedenen Operationen müssen mehrmals wiederholt werden, um alle fremden Metalle zu entfernen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens kann ich hier nicht eingehen und ich muss auf die Abhandlung des Hrn. Lecoq de Boisbandran verweisen, welche in Bälde in dem *Bulletin de la Societé chimique de Paris* erscheinen wird. Hr. Lecoq de Boisbaudran hat schon eine grosse Anzahl Zinkerze auf Gallium untersucht, leider jedoch noch kein sehr reiches aufgefunden; ihrem grösse-

[1]) Die Fällung ist selbst in essigsaurer Lösung nur dann vollständig, wenn eine hinreichende Menge Zink gleichzeitig vorhanden ist.

ren oder geringeren Gehalte nach hat er sie in folgende Gruppen getheilt:

I. Galliumreiche Materialien.

1) Schwarze Blende von Bensberg (Grube Apfel und Lüdrich, Gallerie Franzisca) am reichsten.

2) Gelbe, durchsichtige Blende von Asturien, weniger reich.

3) Braune Blende von Pierrefitte (Argelès), noch weniger reich.

II. Ziemlich galliumreiche Materialien.

4) Zinkstaub der Vieille-Montagne, sehr deutliche Mengen Gallium.

5) Flugstaub der Röstöfen von Corphalie, deutliche Spuren Gallium.

III. Sehr galliumarme Materialien.

6) Gelbbraune Blende von Mandesse (Gard), ziemlich schwache Spuren.

7) Braune schwedische Blende; schwache Spuren.

8) Schwarzbraune Blende von Schwarzenberg (Schlesien), geringe Spuren.

9) Röhrenförmige Blende (mit Kalkgangart) der Nouvelle-Montagne, sehr geringe Spuren.

IV. Galliumfreie Materialien.

Bandblende der Vieille-Montagne.
Zinkstaub von Corphalie.
Bleiglanz von Pierrefitte und andere Bleiglanzsorten.
Metallisches Zink der Vieille-Montagne, welches in Cognac zur Construction angewendet wird.
Zinkspath von Sardinien.
Zinkspath von dem Département du Gard.
Rohe Salzsäure.
Rohe Salpetersäure.

Hr. P. Miquel hat die Einwirkung der Fettalkohole auf Benzoylsulfocarbimid $CSNC_7H_5O$ studirt; schon in der Kälte findet directe Verbindung der beiden Substanzen statt und es bilden sich Körper von der Formel

$$CS\begin{cases}NHC_7H_5O\\OR\end{cases}$$

R ist das Radical eines einatomigen Alkohols. Diese Aether der Benzoylsulfocarbaminsäure[1]) vermögen mit Alkalien Salze zu bilden;

[1]) Bei der Bearbeitung des Artikels Sulfocarbamique Acide für den Dictionnaire de Chimie de Wurtz, welcher bald erscheinen wird, hat sich Ihr Correspondent erlaubt, um eine passende Nomenclatur zu schaffen, die Namen Sulfocarbaminsäure, Oxysulfocarbaminsäure etc. in ihrem bisher gebrauchten Sinne zu verwerfen und folgende einzuführen:

der Imidwasserstoff hat durch die Nähe des Säureradicals gewissermaassen saure Natur angenommen. Die Athylverbindung ist mit den von Loessner bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf eine alkoholische Kaliumsulfocyanatlösung erhaltenen Körper identisch. Loessner hatte die Formel

$$CO\left\langle\begin{matrix}N . C_2H_5 . C_7H_5O \\ SH\end{matrix}\right.$$

aufgestellt, welche jedoch mit der so einfachen Bildung aus Benzoylsulfocarbimid und Alkohol schwer in Einklang zu bringen ist.

Akademie, Sitzung vom 24. April.

Hr. Berthelot legt der Akademie heute den Schluss einer Arbeit über das Leuchtgas und die durch die Wärme erzeugten Kohlenwasserstoffe vor. In beiden Abhandlungen beschreibt er im Einzeln die Methoden, welche er zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile des Leuchtgases angewandt hat.

Das Benzol wurde durch Salpetersäure in Nitrobenzol verwandelt und als solches gewogen, oder einfacher durch Salpetersäure absorbirt und die Volumverminderung, welche das Leuchtgas dabei erlitten, gemessen; unter diesen Umständen ist das Benzol (oder Toluol) das einzig absorbirbare Gas. Aethylen und Acetylen wurden durch concentrirte Schwefelsäure absorbirt. Zur Bestimmung des Propylens, Allylens, Crotonylens, Terens (C_5H_8) etc. wurden 100 Cubikmeter Gas zuerst durch 50procentige Schwefelsäure und dann über mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke geleitet und die gebildeten Produkte untersucht. In der Waschflasche hatten sich 4—5 Grm. einer theerigen Masse condensirt, welche erst gegen 360—400° übergeht und nicht weiter studirt wurde; die wässerige Flüssigkeit enthielt ungefähr 0.25 Grm. Aceton aufgelöst. In dem Absorptionsapparate war die Schwefelsäure nach und nach von den Bimsteinstücken abgeflossen und hatte sich in zwei Schichten getheilt. Die untere liefert beim Verdünnen mit Wasser eine schmierige Substanz (25 Grm.), welche erst oberhalb 300—400° destillirt und aus

$CS\left\langle\begin{matrix}NH^2 \\ OH\end{matrix}\right.$ Sulfocarbaminsäure

$CO\left\langle\begin{matrix}NH^2 \\ SH\end{matrix}\right.$ Thiocarbaminsäure

$CS\left\langle\begin{matrix}NH \\ SH\end{matrix}\right.$ Thiosulfocarbaminsäure

Es ist ein Leichtes, in derselben Weise für die verschiedenen Sulfocarbonsäuren und Oxysulfocarbonsäuren ähnliche Namen zu bilden.

Condensationsprodukten besteht; die wässerige Lösung enthält ungefähr 0.5 Grm. Isopropylalkohol. Die obere Schicht (25 Grm.) ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche auf 100 Theile besteht aus:

Benzol (mit etwas Toluol)	2
Mestylen (160—170°) C_9H_{12}	5
Cymol (180°) $C_{10}H_{14}$	20
Tricotonylen (220—240°) $C_{12}H_{18}$	30
Colophen (300—320°) $C_{15}H_{24}$	32
Fester Rückstand bei 320°	5
Intermediäre Produkte und Verlust	6
	100

Das gefundene Aceton und das Mesitylen sind aus Allylen entstanden; der Isopropylalkohol aus Propylen; das Cymol ist wahrscheinlich durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ entstanden, welcher seinerseits als Condensationsproduct des Terens (Propylacetylen) C_5H_8 betrachtet werden kann. Das Tricrotonylen ist ein Condensationsprodukt des Crotanylens und das Colophen ein dreifach condensirtes Teren.

Berechnet man nach obigen Zahlen, unter Annahme der nachstehenden Hypothesen die Zusammensetzung des durch Brom absorbirbaren Theils von 1 Million Volumen Leuchtgas, so findet man:

Benzoldampf	30000—35000	
Acetylen	1000 (ungefähr)	
Aethylen	1000 — 2000	
Propylen	2.5	181
Allylen	8	
Butylen und analoge Körper	Spuren	
Crotonylen	31	
Teren	42	
Mit den vorstehenden Kohlenwasserstoffen identische oder davon verschiedene Körper, welche in sehr wenig flüchtige Condensationsprodukte verwandelt werden	83	
Diacetylen und analoge Körper	15	

Die Zahl 181 ist ein Minimalwerth, denn eine gewisse Menge dieser Kohlenwasserstoffe hat den mit Schwefelsäure gefüllten Apparat durchstreichen können, ohne absorhirt zu werden. Am Schlusse seiner Abhandlung zeigt Hr. Berthelot, wie die Bildung der verschiedenen Bestandtheile des Leuchtgases sich einfach nach der von ihm früher entwickelten Theorie der durch die Wärme erzeugten Kohlenwasserstoffe erklären lässt.

Hr. Berthelot veröffentlicht weiter einige Beobachtnngen über die Zersetznng des Ammoniumnitrats durch die Hitze; er zeigt, dass die Spaltung in Wasser und Stickstoffoxydul um so lebhafter wird, je höher die Temperatur steigt und dass sie oberhalb 300° explosionsartig vor sich geht. Ein Theil des Nitrats entgeht der Zersetzung, indem es sich verflüchtigt; das Salz kann in der That leicht sublimirt werden, wenn man es vorsichtig gegen 190—200° erhitzt. Die Dämpfe durchstreichen Filtrirpapier ohne dasselbe im mindesten anzugreifen, obschon seine Temperatur anf 130° steigen kann.

Hr. Berthelot zieht aus dieser Beobachtung den Schlnss, dass das Ammoniumnitrat ohne Dissociation verflüchtet werden kann, denn, enthalte der Dampf freies Ammoniak und freie Salpetersäure, so müsste letztere das Papier bei 130° wohl zerstören.

Die HH. E. Fremy nnd P. P. Dehérain berichten über eine grosse Reihe von Versuchen, welche sie über die Vegetation der Zuckerrübe unter verschiedenen Bedingungen angestellt haben; sie besprechen den Einfluss gewisser Düngmittel anf das Gewicht und den Zuckergehalt der Rübe, nnd das Verhalten der verschiedenen Rübensorten den Düngmitteln gegenüber.

Hr. Th. Schloesing zeigt dnrch Versuche, dass das Wasser wenn es sich in fester Form aus ammoniak- oder ammoninmcarbonathaltiger Luft niederschlägt, kein Ammoniak enthält. Wenn daher von verschiedenen Beobachtern in dem Schnee Ammoniak anfgefunden worden, so war entweder letzterer nicht trocken, oder das Ammoniak war als Ammoniumnitrat mit niedergerissen worden.

Gestützt auf die Thatsache, dass dnrch Eisniederschlag der Ammoniakgehalt der Luft nicht verringert wird, sucht Hr. Schlösing zu erklären, wie manche Nebel so sehr reich an Ammoniak sind.

Die HH. C. Friedel nnd J. Guérin theilen ihre Untersnchnngen über die Stickstoffverbindnngen des Titans mit; ich habe dieser Arbeit schon früher Erwähnnng gethan.

Hr. F. Jean hat beobachtet, dass Gerbsäure nnd Gallussänre bei Vorhandensein von Natriumcarbonat Jod direct binden nnd zwar eine ganz bestimmte Menge, so dass das verbrauchte Jod der Menge Säure proportional ist. Er hat nun hieranf eine Titration der Gerbsäure gegründet; die Flüssigkeit färbt sich roth, so dass man nicht direct Stärkelösung hinzusetzen kann, um das Ende der Reaction zu erkennen; man muss eine Tupfprobe auf mit Stärkepulver eingeriebenem Filtrirpapier machen. Die Extractivstoffe der Eichenrinde üben keinen schädlichen Einfluss auf die Titration aus. Enthält die Probe neben Tannin Gallussäure, so sind zwei Titrationen erforderlich, die eine direct nnd die andere nach Entfernung des Tanins dnrch Thierhaut oder dnrch Gelatin nnd Alkohol.

Hr. Cecb berichtet über eine Verbindung von Chloral mit Cyanwasserstoff nnd Cyansäure:

$$C_2HCl_3O + CNH + CNOH + = C_4H_3Cl_3N_2O_2$$

Er sagt in seiner Abbandlnng, dass diese Verbindung das erste bekannte Beispiel der directen Addition von Cyanwasserstoff und Cyansänre an einen Aldehyd sei. Ich erlanbe mir zu bemerken[1]), dass Urech schon vor längerer Zeit das Aceton und den Aldebyd mit Cyanwasserstoff nnd Cyansänre verbunden und die entstehenden Körper als substituirte Harnstoffe gekennzeichnet hat (siebe Ann. Chem. Pharm. CLXIV, p. 225 und diese Berichte VI, pag. 1113). Die von Hrn. Cech eutdeckte Substanz $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ ist hiernach wahrscheinlicb dreifacbgechlorter Lactylharnstoff.

Hr. A. Werigo hat Schwefelbestimmungen in dem Leucbtgase von Odessa gemacht, nnd im Monat November in 100 engl. Cubikfuss 1.9 — 2.2 Grm. Schwefel gefnnden. Bei der Verbrennnng liefert solches Gas natürlich schweflige Sänre, welche sich ziemlich rasch überall in dem Ranm verbreitet, nnd, wie Hr. Werigo durch einen sehr demonstrativen Versuch darthnt, bei Berührnng mit feuchten, porösen Stoffen rasch Schwefelsäure erzengt.

Akademie, Sitzung vom 1. Mai.

Hr. Wnrtz zeigt im Namen des Hrn. Lecoq de Boisbaudran das erste Stück metallischen Galliums vor, welches nngefähr 10 Centigramme wiegt. Es ist dies das reine Produkt, welches ans 431 Kilogr. verschiedener Mineralien gewonnen worden; ausserdem besitzt Hr. Lecoq de Boisbandran noch 2—3 Decigramm nnreiner Substanz.

Das Gallinm wurde durch Electrolyse der alkalischen Lösung seines Oxydes isolirt; es schmilzt scbon bei 29°.5 nnd kann bis nnter 0° flüssig bleiben. Das feste Metall ist hart; es oxydirt sich nur oberflächlich und verflüchtigt sich nicht, wenn man es an der Luft zur Rothglntb erhitzt. Salpetersänre greift es in der Kälte nicht merklich an; Salzsänre löst es nnter Wasserstoffentwicklung. Seine Dichte beträgt bei 15° 4.7; das Mittel aus den Dichten des Alumininms nnd Indiums ist 4.8. Die angeführten Zahlen sollen durchaus nicbt als definitiv festgestellt gelten, da sie mit zu geringen Mengen Metall ermittelt wurden.

Hr. J. Lawrence Smith theilt einen kurzen Auszug einer Arbeit über die Kohlenstoffverbindungen der Meteorite mit; er bat darin neben Graphit eine farblose, krystallisirte, organische Scbwefelverbindung entdeckt, deren Natur noch nicbt mit Bestimmtheit festgestellt ist. Die kohlige Masse der scbwarzen Meteorite besteht nicbt

[1]) Herr Grimaux hat dieselbe Bemerkung in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 5. Mai gemacht.

aus Humus, sondern scheint sich dem von Schützenberger und Bourgeois beim Auflösen von Spiegeleisen erhaltenen Körper zu nähern.

Hr. J. Ogier beschreibt ein krystallwasserhaltiges Kaliumsulfat $SO_4 K_2 + H_2 O$, das sich aus Lösungen abscheidet, welche neben Kaliumsulfat rohes Kaliumphenylsulfit ($C_6 H_5 SO_2 K$) enthalten. Es krystallisirt in gelben, sehr harten Formen, und kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden; es scheidet sich alsdann in grossen, farblosen Blättern von obiger Formel ab und enthält nur sehr geringe Mengen Kaliumphenylsulfit.

Kupfersulfat liefert in ähnlicher Weise bei Gegenwart von Kupferphenylsulfit grosse, blaue Blätter eines Salzes, welches von dem gewöhnlichen Kupfersulfat sehr differirt und 36 pCt. Wasser enthält.

Hr. H. Le Chatelier giebt den directen Beweis, dass das Puddeleisen in seiner Masse vertheilt Schlacken enthält; er verflüchtigt das Eisen und die Metalloïde, indem er ein Stück Eisen im Chlorstrom zur Rothgluth erhitzt und erhält so einen weissgrünen Rückstand, der aus Schlacken besteht. Der Rückstand, dessen Menge ungefähr 1 pCt. beträgt, bildet eine sehr leichte Masse, welche die Form des Eisenstücks beibehalten hat, jedoch so fein ist, dass der geringste Luftstrom sie zerstört. Die Schlackentheilchen sind alle gleich orientirt und bilden lange, der Richtung nach welcher das Eisen ausgezogen worden, parallele Reihen.

Hr. D. Loiseau hat aus der Melasse des Rübenzuckers eine neue Substanz isolirt, für die er den Namen Raffinose vorschlägt. Sie kann in grossen Krystallen erhalten werden. In Alkohol sehr wenig löslich, löst sie sich in ungefähr 7 Theilen Wasser von 20°; ihr Geschmack ist nur wenig süss. Das Rotationsvermögen ist grösser als dasjenige des Zuckers.

Bei 100° verliert sie 15.1 pCt. Wasser; die krystallisirte Substanz enthält $C_6 H_{14} O_7$ oder $C_9 H_{16} O_8 + 2\frac{1}{2} H_2 O$.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Mai.

Hr. Le Bel giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über den activen Amylalkohol. Er beschreibt zuerst den Apparat, dessen er sich zur Darstellung des letzteren bedient; er besass 2 Kilogrm. Alkohol, welcher das Rotationsvermögen $\alpha_d = 4^0\ 38'$ zeigte, das durch weitere Behandlung mit Salzsäure nicht mehr erhöht werden konnte.

Die Rotationsvermögen des Chlorids, Bromids und Jodids bilden eine den Zahlen 1, 4 und 8 proportionelle Reihe. Das Jodid, aus dem Alkohol durch Behandeln mit Jodphosphor oder mit Jodwasserstoff bereitet, besass dasselbe Rotationsvermögen $+ 18^0\ 24'$; man kann daher annehmen, dass bei der Darstellung dieser Aether das Ratationsvermögen nicht geschwächt wird. Anders verhält es sich

mit der Natriumverbindung des activen Amylalkohols, was Chapman schon durch Behandeln des Alkohols mit Natronhydrat gezeigt hatte. Um den Alkohol inactiv zn machen, verbindet man ihn passend mit Natrinm, und destillirt den Ueberschuss im Oelbade ab. Der trockene Rückstand wird mit Wasser zersetzt und der regenerirte Alkohol ein zweites Mal mit Natrinm behandelt. Der active Amylalkohol ist sehr wahrscheinlich Aethylmethyläthylalkohol

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ \vdots \\ CH_2 . OH \end{array}$$

und ist sein Rotationsvermögen nach den Hypothesen von Le Bel und van 't Hoff durch die Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffs (das C der CH-Grnppe) bedingt, d. h. eines Kohlenstoffs, der mit 4 verschiedenen Gruppen vereinigt ist.

$$(CH_3,\ C_2H_5,\ H \text{ und } CH_2 . OH).$$

Ersetzt man nun die Oxhydrylgruppe durch Methyl, d. h. führt man den activen Amylalkohol in Methylamyl über, so verschwindet die Asymmetrie, denn der Kohlenstoff der CH-Gruppe ist alsdann nur mit 3 verschiedenen Gruppen vereinigt (C_2H_5, CH_3 nnd H). Es muss daher gleichzeitig das Rotationsvermögen verschwinden.

Hr. Le Bel hat den Versuch ausgeführt und in der That gefunden, dass das Methylamyl inactiv ist.

Man weiss andererseits, dass die meisten Derivate des activen Amylalkohols, besonders das Aethylamylen ihr Rotationsvermögen beibehalten.

Das aus activem Jodür und alkoholischen Kali bereitete Amylen ist inactiv; es destillirt bei 31—32°; seine Formel ist

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad\quad >C = CH_2. \\ C_2H_5 \diagup \end{array}$$

Es nnterscheidet sich von dem Trimethyläthylen (gewöhnliches Amylen, Siedepnnkt 36°) und dem Amylen von Flavitzky (Siedepnnkt 25°). Das neue Amylen verbindet sich in der Kälte mit Salzsäure; das gebildete Chlorid liefert mit alkoholischem Kali Trimethyläthylen.

$$CH_3 - CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vdots}{C}}Cl - CH_3 = HCl + CH_3 - CH = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vdots}{C}} - CH_3.$$

Hr. Prunier hat durch Erhitzen von Quercit mit Jodwasserstoff neben Gasen Benzol erhalten.

Hr. Gantier zeigt der Gesellschaft an, dass er sich mit dem Additionsprodukt von Acroleïn nnd Blausäure und den Derivaten dieser Substanz beschäftigt.

Hr. Ch. Friedel hat einige Arseniate und Phosphate künstlich bereitet, indem er die Säure mit dem Carbonat des Metalls und Wasser auf 200° erhitzte; so wurden erhalten Olivenit (Kupferarseniat), Libethenit (Kupferphosphat), Adamin (Zinkarseniat) und krystallisirtes Zinkphosphat.

200. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Band 180, Heft 3.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. v. Gorup-Besanez in Erlangen:

I. Beeker, Fr. Ueber einige Teilurverbindungen.

II. Brimmer, Carl. Ueber einige Bestandtheile der Angelicawurzel.

III. Lietzenmayer, Otto. Zur Darstellung des Glycols.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:

78. Schmidt, Ernst. Ueber Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloïde.

79. Vieth, Paul. Zur Kenntniss der β-Naphtoësäure.

80. Münch, Reinh. Ueber Dipseudopropylketon und Methylpseudopropylketon.

Philipp, Jul. Bemerkung, betreffend das von Ant. Fleischer beschriebene Quecksilberrhodanid.

Hlasiwetz, H. und Habermann, F. Ueber das Gentisin.

Butlerow, A. Ueber den Milchsaft *Cynanchum acutum*.

II. Journal für practische Chemie.

(1876, No. 4 und 5.)

Meyer, Ernst, von. Ueber die bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittelst Platins sich äussernden Affinitätswirkungen.

Mazurowska, Marja. Ueber Schwefelsäureäther.

Laspeyres, H. Ueber die chemische Constitution der Brauneteine, ein Beitrag zur Werthigkeit des Mangans.

Derselbe. Die Constitution der aluminiumhaltigen Brauneteine.

Jenkins, E. H. Ueber den Einfluss der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons.

Derselbe. Ueber die Absorption von Ammoniakgas durch schwefelsauren Kalk.

III. Zeitschrift für analytische Chemie.

(Fünfzehnter Jahrgang, Heft 1—4.)

Heft 1.

Brügelmann, G. Eine neue, die gleichzeitige quantitative Ermittelung des Chlors gestattende Methode zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel in organischen Substanzen.

Löwe, Julius. Ueber Phlorizin und Phloretin.

Kretschy, M. Können die indirecten Methoden der Alkalienbestimmung sich gegenseitig controlliren oder zur Controle der directen Methoden verwendet werden?

Fischer und Müller, Julius. Wie lange lässt sich der behufs Vergiftung genossene Phosphor in der Leiche nachweisen?

Wittstein, G. C. Ueber eine trügerische Reaction auf salpetrige Säure.

Muencke, Rob. Ein Gas-Wasch-Apparat als Aufsatz für Gas-Entwickelungs-Gefässe.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Fresenius zu Wiesbaden:

Fresenius, R. Ueber die Analyse des Cementkupfers.

Derselbe. Ueber die Analyse des zur Schiesspulverfabrikation bestimmten Kalisalpeters.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

Heft 2.

Dibbits, H. C. Einige Versuche über das Sättigen der Luft mit Wasserdampf und über das Trocknen derselben.

Knop, W. Einige Bemerkungen zu der zweiten Abhandlung von Dr. Pillitz über Bodenabsorption.

Brügelmann, G. Nachträge zu der Abhandlung im vorigen Heft.

Dietl, M. J. Ein einfacher Bürettenhalter.

Kayser, R. Aufschliessung des Chromeisensteins.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius in Wiesbaden:

Neubauer, C. Ueber das optische Verhalten verschiedener Weine und Moste, sowie über die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine.

Fresenius, R. Methode zur Analyse alkalischer Mineralwasser.

Derselbe. Zum Nachweis von salpetriger Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben.

Heft 3 und 4.

Löwe, Julius. Ueber Quercitrin und Quercetin.

Knop, W. Einige Ergänzungen zu den Studien über Bodenabsorption von Dr. Pillitz.

Derselbe. Notiz zur Azotometrie.

Kayser, Jos Ad. Ein Beitrag zum Nachweise des Arsenik in gewissen Fällen.

Pillitz, Wilhelm. Studien über Bodenabsorption. (Zweite Abth.)

Ballmann, H. Ueber die quantitative Bestimmung des Lithiums mit dem Spectralapparat.

Schumann, C. Ueber Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten.

Hoppe-Seiler, F. Ueber die Rotationsconstante des Traubenzuckers.

Löwenthal, J. Ein Reagens auf freie Salzsäure neben einem Chlorür.

Hempel, Walther. Ueber eine Einrichtung zu wesentlicher Beschleunigung beim Filtriren mit der Luftpumpe.

Gawalovski, A. Kohlenofen zur Elementaranalyse organischer Körper mit constantem Wasserluftgebläse.

Sauer, Albert. Bequeme Vorrichtung zum Nachfüllen von (namentlich oxydablen Titrirflüssigkeiten).

Derselbe. Ein neues Volumenometer.

Derselbe. Asbestfilter.

Luck, E. Die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und Hr. Joulie.

Scelhorst, G. Ueber die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von saurem schwefelsauren Kali.

v. Kobell, Franz. Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Fresenius zu Wiesbaden:

Nicol, Carl. Ueber die quantitative Bestimmung des Anthracens im Steinkohlentheer.

Fresenius, R. Zur Analyse der Schwefelwasser.

IV. Dingler's polytechnisches Journal.

Band 119, Heft 6.

Scheurer-Kestner, A. Ueber die Zusammensetzung der Röstgase von Schwefelkiesöfen. S. 512.

Ramdohr, L. Droux' Verbesserungen der Stearinsäurefabrikation. S. 518.

Vogel, H. W. Ueber die Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse. S. 532.
Forster, R. Ein neues Verfahren zum Färben mit künstlichem Alizarin. S. 539.
Goppelsröder, F. Notiz über einige Wirkungen des Ozons und des Gefrierens. S. 540.
Wagner, Rud. Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie. (Schluss.) S. 544.
Anthon, F. Ueber die Entgypsung des Wassers durch oxalsauren Baryt. S. 546.

Band 120, Heft 1.

Bunsen, R. Spectralanalytische Untersuchungen. (Auszug aus Pogg. Ann. 1875.) S. 48.
Wilgerodt, C. Ueber die Titration sauer reagirender Salze, in denen der Wasserstoff der zugehörigen Säuren vollständig durch Metalle substituirt ist. S. 49.
Hoffmann, Reinh. Ueber die Entwicklung der Ultramarinfabrication. Auszug. S. 53.
Raymond, R. W. Ueber das Entkohlen des Spiegeleisens durch Glühen. S. 60.
Ebell, P. Ueber die Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase. S. 64.
Zmerzlikar, Franz. Vertheilung des Stickstoffs der Gerste unter den Produkten des Brauprocesses. S. 70.
Bondonneau. Ueber die Verzuckerung stärkemehlhaltiger Substanzen. S. 75.
Rosenhain, C. M. Papierfabrication aus Holz auf chemischem Wege. S. 81.

Heft 2.

Ebell, P. Ueber die Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase. (Schluss.) S. 155.
Schwarz, H. Verwerthung menschlicher Excremente. S. 161.
Fischer, Ferd. Ueber Kesselsteinbildungen und deren Verhütung. S. 172.
Wagner, R. Ueber den Nachweis des Eosins auf gefärbten Stoffen. S. 182.
Bethke, G. und F. Lucmann. Das Welter'sche Gesetz und die latente Vergasungswärme des Kohlenstoffs. S. 182.

Heft 3.

Merz, Gustav. Volumetrische Gehaltsbestimmung der schwefelsauren Thonerde und der Thonerdealaune. S. 229.
Lunge, G. Ueber Jones und Walsh' Verfahren zur Sulfatfabrication. S. 232.
Göbel, H. Ueber die Fortschritte in der Fabrication der Salpetersäure. S. 238.
Kolbe, H. Ueber die practischen Anwendungen der Salicylsäure.
Girard, A. und Laborde. Ueber die optische Inactivität des reducirenden Zuckers, welcher in Handelswaare enthalten ist. S. 257.
Prinvault, A. Persisch-Roth, auf nassem Wege bereitet. S. 253.
Fischer, F. Ueber Kesselsteinbildung und deren Verhütung. (Forts.) S. 261.

V. Comptes rendus.

Tom. LXXXII, No. 10.

Gruner, L. Analyse des fumées blanches d'un hautfourneau des environs de Longwy. p. 559.
Renard, A. Action de l'oxygène electrolytique sur la glycérine. p. 562.
Maumené. Note sur le sucre inverti. p. 570.

No. 11.

Boussingault. Sur la siliciuration du platine et de quelques autres metaux. p. 591.
Lorin. Source d'oxyde de carbone, characteristique des formines et des alcools polyatomiques.

No. 12.

Lockyer. Sur de nouvelles raies du calcium. p. 660.

No. 13.

Berthelot. Rapport sur un Memoire de M. E. Bourgoin. Recherches dans la serie succinique. p. 723.

Schloesing, Th. Sur les echangee d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère. p. 787.
Lorln. Sources d'oxyde de carbone; nouveau mode de préparation de l'acide formique très concentré.

No. 14 nnd 15.

Raoult, F. Appareil simple pour l'analyse des mélanges gazeux au moyen de liqueurs absorbantes. p. 844.
Schloesing, Th. Snr les échanges d'ammoniaqne entre les eaux natnrelles et l'atmosphère. p. 846.
Landolph, Fr. Snr les produits de rednction de l'anéthol et sur la constitntion probahle de ce dernier corps. p. 849.

No 16.

Berthelot. Nouvelles recherches sur les carbnres pyrogénés et sur la composition du gaz de l'éclairage. p. 871.
Sarran, E. Nouvelles recherches sur les effets de la poudre dans les armes. p. 898.
Davy, Marié. Note snr l'ozone de l'air atmospériqne. p. 900.

No. 17.

Berthelot. Sur les gaz de l'élairaye et les carhures pyrogénée. p. 927.
Berthelot. Sur la décomposition pyrogénés de l'azotate d'ammoniaqne et sur la volubilité des sels ammoniacaux. p. 932.
Fremy, E. et Dehérain, P. P. Recherches sur les hetteraves á sucre. p. 943.
Schloesing, Th. Sur les échanges d'ammoniaqne entre les eaux naturelles et l'atmosphère. p. 969.
Friedel, C. et Guerin, J. Sur divers composés dn titane. p. 972.
Jean, M. F. Note sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes. p. 982.
Brame, Ch. Sur la recherche chimicolégale de l'arsenic. p. 986.
Cech, C. O. Sur le cyanüre-cyanate de chloral. p. 989.

VI. Annales de Chimie et de Physique.

V. sér., T. VII.

janvler 1876.

Dumas. Etndee eur le Phylloxera et sur les sulfocarbonates.
Gernez, D. Recherchee sur l'évaporation des liquides snrchanffés.
Weher, F. Sur la chaleur specifiqne dn carbone, dn hore et dn silicium.

V. sér., T. VII.

fevrier 1876.

Bert, P. Infinence de l'air comprimé sur les fermentations.
Troost, L. et Hantefenille, P. Recherches sur la dipolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse.
Spring, Walth. Sur la dilatation, la chalenr spécifique des alliages fusibles et leurs rapports aveo la loi de la capacité des atomes des corps eimplee et composés pour la chaleur.
Girard, Aimé et Morin, Henri. Etude des pyrites employéee en France à la fabrication de l'acide eulfurique.
Duclaux. Snr la séparation des liqnldes méiangées.
Mensel. De la putrefaction producte par les bactériee en présence des nitrates alcalins.

V. sér. T. VII.

mars 1876.

L'Ollivier, Vict. Le nitrate de socide dans l'Amériqne dn Snd.
Montier, J. Sur la détente d'un gaz sans variation de chalenr et saus travail externe.
Edlund, E. Sur la résistance galvanique.

Edlnud, E. Demonstration expérimentale que la résistance galvanique dépend du mouvement du conducteur.
Fleury, G. Racherches sur l'inversion du sucre de canne par les acides et les sels.
Moride, Ed. Sur le charbon d'algues.
Soret, J. L. Sur les phénomènes de diffraction produits par les réseaux circulaires.
Silva, R. D. De l'action de l'acide jodhydrique à basse température sur les éther proprement dits et les éthers mixtes.

VII. Annales des mines.

T. VIII, 4e livr. d. 1875.

Sauvage, E. Notice sur les mineraie de fer du lac Superieur, avec appendice sur les minerais de cuivre du même pays.
Sauvage, E. Notice sur la méthode de traitement des minarais d'or et d'argent suivie à l'usine de Black, Hawk, Colorado.
Dupont, E. Notice sur le soudage du diamant exécuté à Rheinfeiden (Argovie).
Gruner, L. Chalem absorhé aux températures élevées par les mattes, la cuivre le plomh et diverses scories en fusion.
Gruner, L. De l'utilisation de la chaleur dans les fourneaux des usines métallurgiques.

5a livr. d. 1875.

Potier. Exposé das travaux de M. Élie de Baumont (discours).
Guyerdet, A. Liste des travaux scientifiques de M. Élie de Baumont.
Salzard. Description et projet d'un atelier de lavage de minerai de fer.
Memoire sur les divers modes de structure des roches éruptives, étudiées au microscope au moyen de plaques minces.

VIII. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen etc.

Band XXIII, 4. Lief.

Matallpreise zu Hamburg und Berlin 1874.
Das schottische Roheisengeschäft 1874.
Verunglückungen bei dem Bergwerksbetriebe in Preussen 1874.
Produktion der Bergwerke und Salzgewinnung im Preussischem Staate 1874.
Produktion der Hütten ebendaselbst 1874.
Uebersicht über die Bergwerks- und Salinenproduktion in Preussen 1870—74.
Uebersicht über die Production der Hütten in Preussen 1870—74.

Band XXIII, 6. Lief.

Der Bergwerksbetrieh im preussischen Staate im Jahre 1874.
Gewinnung an Steinen und erdigen Mineralien im preuss. Staate im Jahre 1874.
Der Mineralsalzherghau ebendaselbst 1874.
Der Salinenhetrieh - - -
Der Betrieb der Hüttenwerke - -
Erläuterungen zur Statistik der Metalldarstellung aus Erzen im Oberbergamtshezirk Breslau für 1874.
Betriebsverhältnisse bei den einzelnen Zweigen der Metallproduction im preussischen Staate 1874.
Bergwerks- und Hüttenproduktion im Fürstentbum Waldeck.

Berichtigungen.

No. 5, Seite 425, Zeile 23 v. o. lies: „$C_{12}H_{10}SO_2NCl$" statt „$C_{10}H_{12}SO_2NCl$".
- 7, - 546, - 14 v. u. lies: „kaum löslich" statt „braun löslich".
- 8, - 587, - 13 (Protokoll) lies: „Bonn" statt „Wien".

Nächste Sitzung: Montag, 22. Mai.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 22. Mai 1876.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vicepräsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Thomas H. Norton, Flottwellstrasse 7,
Hermann Wuth, Sebastianstrasse 70, III. l.,
Moritz Arnheim, Adalbertstrasse 43, SO.,
Paul Schwebel, Magazinstrasse 16, II.,
John Murdoch, Hôtel d'Angleterre, Schinkelplatz,
Arthur Michael, Behrenstrasse 14, III.,
Alfred Königsberger, Artilleriestrasse 6;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Otto Mendius, Chemische Fabrik Rheinau in Mannheim,
Emil Vorbach, Hüttenmeister der Prager Eisenindustriegesellschaft in Kladno (Böhmen),
Alexander Saytzeff, Professor der Chemie, Kasan (Russland),
James Baynes, analytical Chemist, Hull,
John Lloyd Bullock, 3 Hannover Street W.,
Falkland Mackin, 3 Hannover Street W.,
John Gaidnai, 3 Hannover Street W.,
Stephen Darby, 140 Leadenhall Street EC.,
Leonard Temple Thorne, Royal College of Chemistry South Kensington,
} London,

R. Otto,
J. Marzell,
N. Juvalla,
} Chemisches Laboratorium des Polytechnicum zu Zürich.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Smithsonian Report 1874.
Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. New Series Vol. II.
Zur Geschichte der Sulfoverbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Sulfosäuren der methylirten und äthylirten Aniline. Inaug.-Dissert. von George Adams Smyth.

Im Austausch:

Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 181, Heft 1.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. 4e année. No. 2.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft V. Mai.
Chemisches Centralblatt. No. 19, 20.
Deutsche Industriezeitung. No. 18, 19, 20.
Gazzetta chimica italiana. Fasc. IV.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. T. VIII, Heft 4.
Journal of the Chemical Society. April 1876.
Journal für praktische Chemie. Bd. XIII, Heft 6, 7.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 7.
Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Februar 1876.
Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. 25, Heft 3.
Revue scientifique. No. 46.
Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1876. Heft 1.
Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 7.

Durch Kauf:

Comptes rendus de l'Académie des Sciences. No. 18, 19, 20.
Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 220, Heft 4.

Mittheilungen.

201. O. Hesse: Ueber Cusconin.

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit dem Erscheinen meiner Mittheilung über Aricin und verwandte Substanzen in den Annalen 181, S. 58 habe ich von der Firma Friedr. Jobst in Stuttgart eine Cuscochina erhalten, welche derselben als ganz bestimmt aricinhaltig bezeichnet wurde.

Diese Rinde stimmt nun im Wesentlichen mit jener überein, aus welcher Leverköhn sein Cusconin darstellte. Indem ich genau nach der Vorschrift dieses Chemikers arbeitete, konnte ich die Angaben desselben bestätigen. Der aus der ätherischen Lösung durch Schwefelsäure erhaltene käseartige Niederschlag ist ein Sulfat, nicht aber vom Cinchonidin, beziehungsweise vom Aricin, sondern von einem besondern Alkaloid. Es rechtfertigen sich also meine Zweifel bezüglich der Identität vom Cusconinsulfat und Cinchonidinsulfat und nur der Umstand, dass Leverköhn behauptete, er habe seine Untersuchung mit der Rinde ausgeführt, aus welcher Pelletier und Coriol ihr Aricin dargestellt haben wollten, nöthigte mich zu der Annahme, dass Leverköhn's Cusconin vielleicht doch Cinchonidin enthalte. Nach meiner Untersuchung muss ich aber jetzt annehmen, dass Leverköhn eine andere Rinde untersuchte als jene Chemiker.

Das aus dem Sulfat abgeschiedene Alkaloid ist nämlich vollkommen amorph. Es fällt aus seiner sauren Auflösung in Wasser auf Zusatz von Ammoniak in Form von weissen Flocken nieder, welche nach dem Trocknen an der Luft eine weisse, lockere Masse darstellen. Das Cusconin löst sich leicht in Alkohol und Aether; beide Lösungen verändern sich nicht an der Luft.

Die alkoholische Lösung bläut rothes Lackmuspapier nicht; es reagirt daher, wie bereits Leverköhn fand, nicht basisch.

Mit Platinchlorid und Goldlösung giebt das Cusconin in seinen sauren Auflösungen gelbe, flockige Niederschläge.

Ausgezeichnet ist das Cusconin durch seine Fähigkeit, mit Schwefelsäure eine zitternde Gallerte zu geben. Diese Reaction tritt schon bei ziemlicher Verdünnung der Lösung ein und unterscheidet es vom Paricin, welches aus seiner essigsauren Lösung durch Schwefelsäure in amorphen Flocken gefällt wird.

Anscheinend ist das Cusconin mit Paricin sehr nahe verwandt, zu welchen sich als Drittes im Bunde das Chinamin gesellt, welches sich unter gewissen Verhältnissen, welche später bezeichnet werden, in ein amorphes Alkaloid verwandelt, dessen essigsaure Lösung ebenfalls auf Zusatz von Schwefelsäure eine flockige Fällung giebt.

Endlich sei noch angeführt, dass das von D. Howard[1]) für Aricin ausgegebene amorphe Alkaloid in seinem Verhalten zu Schwefelsäure sehr gut mit dem Cusconin übereinstimmt.

Indem ich mich für jetzt auf die vorstehende Notiz beschränke, hoffe ich, dass die ausführliche Mittheilung über diese Untersuchung bald vorgelegt werden kann.

202. E. Demole: Ueber einen angeblichen Umlagerungsfall in der Fettreihe.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. F. Baumstark hat in diesen Berichten (VII, 1172) die Beobachtung mitgetheilt, dass durch längeres Einleiten von Aethylen in alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende und auf 65° erwärmte Jodlösung neben Aethylenjodid ein Körper $C_4 H_9 JO$ entsteht. Dieser jodhaltige Körper, der mit Wasser isolirt werden kann, stellt eine fast ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 155° liegt, dar und besitzt einen charakteristischen Geruch. Er schlägt vor, demselben die Constitutionsformel

[1]) Pharm. Journ. Transact. (3) 5, 508.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH\begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown J \end{array} \end{array} \quad \text{Aethylidenjodäthylin}$$

zu geben. Nach dem Antor resultirt die Verbindung aus der Wechselwirkung des Alkohols auf Aethylenjodid.

Es ist jedenfalls sehr interessant, dass das Aethylenjodid mit Alkohol bei einer so niedrigen Temperatur (65°) ein Aethylidenderivat giebt und zwar auf eine so glatt verlaufende Weise. Es schien mir wichtig, dass eine bei so niedriger Temperatur und unter so normalen Umständen bewirkte Umlagerung sorgfältig studirt werden sollte, denn ihr Studium könnte über andere analoge Umlagerungen Licht verschaffen.

Vor Allem aber hielt ich es für nothwendig, noch sicherer festzustellen, dass die Verbindung wirklich ein Aethyliden- und nicht ein Aethylenderivat ist, dass ihr die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH\begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown J \end{array} \end{array} \text{ und nicht } \begin{array}{l} CH_2\,OC_2\,H_5 \\ \vdots \\ CH_2\,J \end{array} \text{ zukömmt.}$$

Die Verbindung wurde in ziemlich grosser Menge (70 Grm.) dargestellt, um die Eigenschaften, welche ihr Hr. **Baumstark** zuschreibt, zn verificiren. Meine Versuche haben dargethan, dass diese Eigenschaften ganz genau sind. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 154 bis 155° (**Banmstark** 155°). Die Analysen haben folgende Zahlen ergeben:

	Gefunden.		Gesucht für $C_4\,H_9\,JO$.
C	23.65	23.67	24
H	4.83	4.87	4.50
J	63.10		63.50.

Die Verbindung ist in Wasser sehr wenig löslich und wird von wässeriger Kalilauge nicht verändert.

Die Versuche, welche Hr. **Baumstark** damit angestellt hat, sind:

Wässerige Kalilauge mit derselben in zugeschmolzener Glasröhre auf 150° erhitzt, verändert dieselbe nicht.

Natriumamalgam scheint nicht auf dieselbe einzuwirken. Die Verbindung wird in zugeschmolzener Glasröhre bei 150° durch Natriumäthylat zersetzt; man erhält dabei als Produkte neben Aldehyd und Aether eine zwischen 95—105° siedende Flüssigkeit, die der Autor als Acetal betrachtet. Diese letztere Reaction führt eben Hrn. **Baumstark** dazu, die Verbindung $C_4\,H_9\,JO$ als ein Aethylidenderivat zu betrachten.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH\begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown J \end{array} \end{array} + C_2\,H_5\,ONa = NaJ + \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH\begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5. \end{array} \end{array}$$

Wir befinden uns also in Gegenwart zweier Reactionen. In der ersten erleidet das Aethylenjodid bei der Temperatur von 65° durch Alkohol eine Umlagerung (Baumstark).

In der zweiten erleidet der gebildete Körper $C_4 H_9 JO$ mit einem so energisch wirkenden Reagens wie das Natriumäthyl bei 150° in zugeschmolzener Glasröhre keine Umlagerung (Baumstark), sondern er bildet sich einfach durch Substitution Acetal.

In der That giebt der Autor keine Beweise, dass in der ersten Reaction eine Umlagerung und ebensowenig, dass in der zweiten keine stattgefunden hat, so dass die Entstehung des Acetals zu keinem sichern Resultate für die Constitution des fraglichen Körpers führen kann.

Diese Betrachtungen haben mich bewogen, die Constitution der Verbindung $C_4 H_9 JO$ auf synthetischem Wege aufzuklären. Dabei ging ich von der Vermuthung aus, dass der Körper Aethylen enthalte und habe auch mein Mögliches gethan, die Körper, welche ich passiren musste, bei möglichst niedriger Temperatur darzustellen, um so jede Möglichkeit einer Umlagerung zu vermeiden.

Hr. Wurtz (Annales de chimie 1859, T. LV, p. 429) stellte das Mono- und Dinatriumglycol dar. Beim Einwirken von Jodäthyl auf das Gemisch dieser beiden Körper entsteht Mono- und Diäthylglycoläther. Hr. Wurtz befasste sich damit, den Diäthylglycoläther (Siedep. 123°) zu isoliren, den Monäthylglycoläther konnte er nicht rein darstellen, da er eine zu kleine Menge Glycol (18 Grm.) zu seinem Versuche verwandte. Zu meinen Versuchen nahm ich 180 Grm. vollkommen reines, zwischen 194—196° siedendes Glycol (nach meiner Methode dargestellt) und behandelte diese Menge in kleinen Operationen mit der theoretischen Menge Natrium (2 Mol. Glycol auf 1 Mol. Natrium), indem ich jedes Mal eine kleine Menge Glycol unverändert liess. Die weisse Masse wurde mit der geforderten Menge Jodäthyl versetzt und während 3 Stunden in mit Rückflusskühler versehenem Kolben auf eine unter 100° liegende Temperatur erhitzt, nachher wurde auf dem Sandbade destillirt und die erhaltene Flüssigkeit durch fractionirte Destillation gereinigt. Unter 100° geht gewöhnlich ein wenig Jodäthyl, über 170° ein wenig Glycol über; zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen kann man leicht zwei Verbindungen isoliren. Die erste ist diejenige, die Hr. Wurtz schon beschrieben hat und deren Siedepunkt zwischen 123—124° liegt (Diäthylglycoläther). Die zweite siedet bei 134° (nicht corr.) unter einem Luftdruck von 721.5^{mm}. Die Analysen, sowie die Dampfdichte dieses Körpers führen zu der Formel $C_4 H_{10} O_2$.

	Gesucht.	Gefunden.	
C	53.42	53.39	53.13
H	11.11	11.13	10.91.

Die Dampfdichte $H = 2$ ergab die Zahl 87.5, während das Molekulargewicht 90 ist. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist bei 13° 0.926. Es ist diese der Monäthylglycoläther $\begin{matrix} CH_2OH \\ \vdots \\ CH_2OC_2H_5. \end{matrix}$

Derselbe stellt eine in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether lösliche, beinahe geruchlose Flüssigkeit dar, C_2H_3OCl bildet mit derselben einen Essigäther von angenehmem Geruch. Ich habe nun gesucht, in dieser Verbindnng die Gruppe (OH) durch J zu vertreten, indem ich dazu PJ_3 anwandte, da dieser Körper dem HJ vorzuziehen ist, weil ersterer bei einer sehr niedrigen Temperatur schon auf $\begin{matrix} CH_2.OH \\ \vdots \\ CH_2OC_2H_5 \end{matrix}$ einwirkt.

Der Monäthylglycoläther wurde in kleinen Portionen in einen Glaskolben, in welchem sich der PJ_3 befand, eingetragen. Sobald die Reaction stärker vor sich zu gehen schien, wurde fortwährend sorgfältig abgekühlt; nach Beendigung derselben wurden die Produkte mit Wasser und Natronlauge behandelt und nun der Destillation unterworfen. In dem Destillat wurde eine schwere, ölförmige, in Wasser unlösliche und durch Alkalien unzersetzbare Flüssigkeit getrennt, die, nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet worden, destillirt wurde. Zuerst geht ein wenig C_2H_5J (wahrscheinlich entstanden in Folge einer entgegengesetzten Reaction) über und dann eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt nach mehreren Rectificationen bei 154—155° liegt. Die Analysen dieser Verbindung haben zu der Formel C_4H_9JO geführt.

	Gefunden.	Gesucht für C_4H_9JO.
C	24.0	24.0
H	4.48	4.50
J	63.24	63.50.

Dieser Körper ist in Wasser unlöslich nnd wird von Alkalien selbst in der Wärme nicht verändert. Er hat somit genau die gleiche Formel, die gleichen Eigenschaften wie die von Hrn. Baumstark beschriebene Verbindung, d. h. diese zwei Verbindungeu sind identisch.

Seine Constitutionsformel ist von nun an die folgende:

$$\begin{matrix} CH_2J \\ \vdots \\ CH_2OC_2H_5. \end{matrix}$$

Er derivirt vom Aethylen und nicht vom Aethyliden und man kann also sagen, dass bei der Temperatur von 65° das Aethylenjodid durch Alkohol in $C_2H_4\begin{matrix} \diagup J \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$ und JH zersetzt wird und dass

keine Umlagerung stattfindet. Dieser Körper ist einfach $\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{array}$ Aethylenjodäthylin.

Vevey, 12. Mai 1876.

203. Hermann Fischer: Wasserstrahlpumpe zum Aussaugen von Luft.

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Projectirung eines Laboratoriums für Chemie für ein grösseres Polytechnikum, welches in vorhandene Räumlichkeiten gelegt werden soll, fanden sich erhebliche Schwierigkeiten betr. Anlegung der Bunsen'schen Luftpumpen.

Damals (1874) brachte ich statt derselben Strahlpumpen in Vorschlag, ohne vorläufig deren Anwendung durchsetzen zu können.

Im Sommer 1875 hatte ich Gelegenheit im Laboratorium für Chemie der technischen Hochschule in Brünn die Amberger'sche Strahlpumpe zu sehen.

Dieselbe hat mit der von mir angegebenen Pumpe nur das Princip gemein. Sie leidet an mangelhaften Details betr. der Einführung von Wasser und Luft und ist schwerfällig, da sie an einer Wand oder sonstigem festen Gegenstande befestigt werden muss.

Ich hatte von vornherein projectirt, die Luftpumpe auf dem Arbeitstische, und zwar an jeder beliebigen Stelle desselben verwenden zu lassen, da hierdurch dem Experimentirenden grosse Vortheile durch Zeitersparniss und Bequemlichkeit der Anwendung erwachsen. Nebenbei suchte ich auch die Herstellungskosten des Apparates auf ein Minimum zu beschränken.

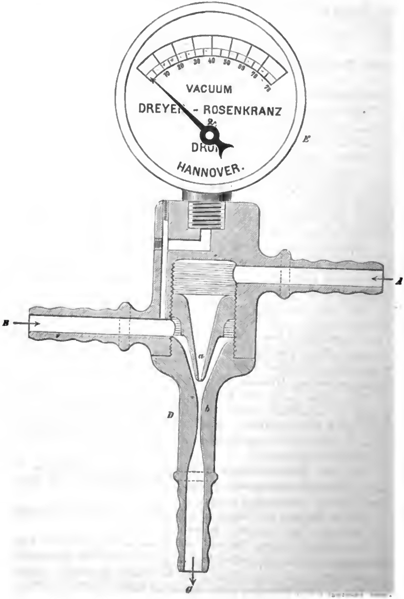
Die Figur stellt den Durchschnitt der von mir angegebenen Pumpe in natürlicher Grösse dar. Bei A tritt das Wasser ein. Es trifft, durch die enge Düse a strömend, die durch B eingeführte Luft, reisst dieselbe mit sich, durchströmt die Enge bei b und fliesst bei C mit Luft vermischt ab.

Die drei Rohrmündungen A, B und C sind zur Aufnahme der gewöhnlichen Gummischläuche geeignet, der Hals D kann in die Zange eines Stativ's eingeklemmt werden.

Es ist hiernach die Pumpe auf jedem Tisch zu verwenden, welcher mit Wasserzu- und -ableitung versehen ist.

Da bei den meisten Arbeiten die Kenntniss der genauen Luftverdünnung nicht erforderlich ist, so ist ein nur 50^{mm} grosses Vacuummeter (Schinz'sche Röhre) auf die Pumpe geschraubt, welches die Handlichkeit derselben nicht wesentlich stört.

Aus der Einrichtung der Pumpe erhellt ohne Weiteres, dass der Wasserdruck über derselben, sowie die unter ihr hängende Wassersäule gemeinschaftlich zur Wirkung kommen.



Bei einem Wasserdruck von 10^m liefert die Pumpe eine Luftverdünnung, die nur 1 bis 2 Centimeter von dem Barometerstande abweicht. Sie gebraucht hierzu verhältnissmässig wenig Wasser und kann nicht leicht in Unordnung kommen.

Die Pumpe wird von den HH. Dreyer, Rosenkranz und Droup in Hannover geliefert, und zwar ohne Vacuummeter für 10 Mark, mit Vacuummeter für 20 Mark.

Hannover, im April 1876.

---

204. A. Horstmann: Zur Dissociationslehre.

(Eingegangen am 14. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezüglich der Dissociation fester Körper in theils feste, theils gasförmige Bestandtheile bestehen noch vielfach Meinungsverschiedenheiten, sowohl über die Beweiskraft der vorliegenden Beobachtungen, als auch über die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse. Um den Sachverhalt wenigstens in einem Falle sicher zu stellen, habe ich die Versuche von F. Isambert (Compt. rend. 64, 1259, ausführlicher Thèses presentées etc., Paris, Gauthier-Villars 1868) mit Chlorsilberammoniak ausführlich controlirt und ich glaube der Gesellschaft meine Resultate nebst einigen daran geknüpften Bemerkungen mittheilen zu dürfen, obgleich dieselben in allen wesentlichen Punkten die früheren Angaben nur bestätigen.

Die hierher gehörigen Fälle unterscheiden sich als Dissociationserscheinungen von andern äusserlich ähnlichen Zersetzungen dadurch, dass die Zersetzung durch einen gewissen Druck der gasförmigen Bestandtheile aufgehalten, event. rückgängig gemacht werden kann.

Experimentell war zu entscheiden, ob sich unter gegebenen Umständen bei einem bestimmten Druck ein Gleichgewichtszustand beobachten lässt, bei welchem weder Zersetzung noch Rückbildung stattfindet, ferner ob und in welcher Weise dieser Gleichgewichtsdruck von der Temperatur und andern Umständen abhängt. Für entscheidende Versuche war vor allem die Auswahl einer passenden Verbindung wichtig, und namentlich darauf zu sehen, dass die Versuchstemperaturen und der Druck des Gases mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Für den kohlensauren Kalk sind die nöthigen Temperaturen zu hoch, wenn man nicht wie Hr. Debray (Compt. rend. 64, 603) ein Bad von Cadmium- oder Zinkdampf zur Verfügung hat. Die Erhitzung in einem Gasofen, wie sie Weinhold (Pogg. Ann. 149, 222) anwandte, bietet niemals die Garantie, dass ein schlecht leitender Körper in allen Theilen die gleiche gewünschte

Temperatur besitze, und ohne diese Garantie verdienen solche Versuche kaum grosses Vertrauen.

Auch die Krystallwasserverbindungen laden keineswegs zu einer Controle der betr. Debray'schen Versuche (Compt. rend. 66, 194) ein, denn aus den Beobachtungen von A. Naumann (diese. Ber. VII, 1573) und von Precht und Kraut (Ann. Chem. Pharm. 178, 129) geht jedenfalls das eine Resultat mit Sicherheit hervor, dass die Schwierigkeiten solcher Versuche mit dem Hofmann'schen Dampfdichteapparat nicht überwunden werden können. Selbst mit den complicirteren Hülfsmitteln, die Wiedemann (Pogg. Ann. Jubelband 474) anwandte, konnten Unregelmässigkeiten, welche das Resultat unsicher machen mussten, nicht vermieden werden.

Am meisten Aussicht auf Erfolg boten nach den Angaben Isambert's (a. a. O.) die Verbindungen verschiedener Metallsalze mit Ammoniak. Ich wählte die Chlorsilberverbindungen, weil dieselben neben andern günstigen Umständen den Vortheil boten, dass bei gewöhnlichen leicht constant zu haltenden Temperaturen die zu messende Spannung des Ammoniaks verhältnissmässig gross ist, so dass die Beobachtungsfehler, welche ich nicht vermeiden konnte, das Resultat nicht erheblich unsicher machen können.

Das $AgCl$ befand sich bei meinen Versuchen in einem Glaskölbchen, welches an eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angelöthet war. An dem offenen Manometer der Pumpe gestattete eine hölzerne Scale die Quecksilberstände bis auf einige Zentel Millimeter abzulesen. Das Kölbchen war in der Mitte eines grossen Gefässes mit Wasser befestigt und die Temperatur des letzteren konnte auf $\frac{1}{10}$ Grad genau bestimmt werden. Das NH_3 wurde in den Apparat eingelassen durch einen gut eingeschliffenen Glashahn, dasselbe kam, vollständig trocken und rein, aus einem zweiten Kölbchen, wo es an eine grössere Menge Chlorsilber gebunden, durch Erwärmen unter beliebigem Druck frei gemacht werden konnte. Dieses NH_3-Reservoir war mit dem Hauptapparat durch mit Siegellack in einander gekittete Glasröhren verbunden. Alle Kautschuckverbindungen waren an dem Apparat vermieden, und auch die Quecksilberpumpe war so eingerichtet, dass das Eindringen von Luft nicht zu befürchten war. Ich überzeugte mich überdies bei Gelegenheit öfter von der Reinheit des NH_3 in dem Apparat.

Die Existenz eines Gleichgewichtsdruckes lässt sich für das Chlorsilberammoniak, wie für die andern hierher gehörigen Fälle, immer leicht constatiren. Lässt man zu der theilweise zersetzten Verbindung NH_3 hinzutreten, so wird dasselbe absorbirt und der erhöhte Druck sinkt dadurch wieder; pumpt man NH_3 aus, so steigt der erniedrigte Druck durch fortschreitende Zersetzung; und sinkend wie steigend nähert sich das Quecksilber demselben Stande, welcher offenbar den

Gleichgewichtsdruck angieht, derselbe wird auf solche Weise in gewisse Grenzen eingeschlossen. Bis derselbe Stand von beiden Seiten wirklich erreicht wird, vergeht sehr lange Zeit, da die Bewegung des Quecksilbers immer langsamer wird, je mehr es sich demselben nähert.

Um Absorption und Zersetzung zu beschleunigen, habe ich eine verhältnissmässig grosse Menge (24.5 Gr.) $AgCl$ angewendet und dasselbe wie Isambert nur getrocknet, nicht geschmolzen. In die compakten Massen geschmolzener Substanzen dringt nach verschiedenen Beobachtungen (vgl. L. Gmelin, Handbuch, V. Aufl., 3, 629) das Gas nur äusserst langsam und unvollständig ein. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die Vereinigung von NH_3 mit $CaCl_2$ (Isambert, Thèses p. 17) und es erklärt sich daraus zum Theil die Differenz zwischen den Beobachtungen von Isambert und Weinhold, von welchen der erstere mit porösen $CaCl_2$, der zweite dagegen, ohne die Erfahrungen Isambert's zu beachten, mit dem geschmolzenen Salz operirt hat (a. a. O. 219). Aehnliche Erfahrungen bei Krystallwasserverbindungen verlangen auch dort die Anwendung gepulverter Substanz statt compakter Krystalle für solche Versuche, wodurch diese nicht wenig erschwert werden.

Macht man die willkürlichen Druckänderungen des NH_3 möglichst klein, so können die Grenzen, in welche der Gleichgewichtsdruck auf die angegebene Weise eingeschlossen wird, soweit zusammengerückt werden, dass ihr Abstand nicht mehr beträgt, als die möglichen Beobachtungsfehler. Der Gleichgewichtsdruck selbst ist dadurch leicht und rasch so genau als möglich zu ermitteln, wenigstens für die Temperatur des Laboratoriums.

Wenn die Temperatur des Wasserbades mit dem Chlorsilberammoniak erhöht wird, sieht man bald den Druck des NH_3 steigen, bei der Abkühlung wieder sinken. Aber es ist klar, dass der wirklich beobachtete Druck stets hinter der Gleichgewichtsspannung zurückbleiben wird, welche der augenblicklichen Temperatur des Wasserbades entspricht, so lange sich die letztere ändert, einmal wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases und des lockeren Chlorsilbers, zweitens wegen der Langsamkeit, mit welcher sich, wie erwähnt, das den Umständen entsprechende Gleichgewicht herstellt. Die beobachtete NH_3-Spannung wird bei steigender Temperatur zu klein, bei fallender zu gross, und für gleiche Temperatur während des Steigens und Fallens ganz verschieden sein (Vgl. A. Weinhold a. a. O. 220). Man kann dies leicht dadurch nachweisen, dass man die Erwärmung plötzlich unterbricht und abkühlen lässt. Das Maximum des Druckes tritt dann immer erst nach einiger Zeit ein, nachdem die Temperatur ihr Maximum bereits überschritten hat und sinkt. Bei einem Versuch, bei welchem absichtlich hoch und rasch erhitzt wurde, um jenen Umstand in die Augen springen zu lassen, war der Druck anfangs

258^{mm} bei 55°.6
und nach 8 Minuten 370^{mm} bei 60°.0
wo die Erwärmung unterbrochen wurde. Das Maximum des Drucks trat erst nach 20 Minuten ein mit 448^{mm} bei 55°,2 ein. Aber auch wenn sich niedrigere Temperaturen mit grosser Langsamkeit ändern, (um 1° in 10 Minuten) zeigt sich dieselbe Erscheinung noch ganz deutlich.

Solche Beobachtungen gestatten nun auch für leichter veränderliche Temperatur den Gleichgewichtsdruck in gewisse Grenzen einzuschliessen und annähernd zu bestimmen, wenn man beachtet, dass bei Eintritt des Temperaturmaximums der Druck noch zu klein, bei dem Druckmaximum aber die Temperatur zu klein, d. h. der Druck für die beobachtete Temperatur zu gross ist. So muss in dem angeführten Beispiel die Gleichgewichtsspannung bei 60°.0 grösser als 370^{mm}, bei 55°.2 dagegen kleiner als 448^{mm} sein. Das Mittel beider Werthe (409^{mm}) wird dem Gleichgewichtsdruck für die mittlere Temperatur (57°.6) nahe liegen, wie die graphische Darstellung von Isambert's Versuche (am Ende der Thèses) bestätigt. Aber die Methode muss um so genauere Resultate geben, je kleiner die Schwankungen des Drucks und der Temperatur werden. So fand ich z. B. bei einem andern solchen Versuche den Druck 724.5^{mm} bei dem Temperaturmaximum von 18°.4, und nach 11 Minuten das Druckmaximum von 728.5^{mm} bei 18°.0; der Mittelwerth von 726.5^{mm} für 18°.2 kann sich nicht mehr als einige Millimeter von der Wahrheit entfernen. Man sieht, dass eine Reihe solcher Beobachtungen, durch graphische Darstellung verbunden, den Gleichgewichtsdruck in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bis auf die Beobachtungsfehler genau darstellen wird. Ich werde die Resultate einiger solcher Reihen, die ich hauptsächlich zu dem Zweck angestellt habe, meine übrigen Beobachtungen auf gleiche Temperatur reduciren und vergleichen zu können, weiter unten mittheilen.

Die Erscheinung, dass der Gleichgewichtsdruck den Schwankungen der Temperatur nicht so rasch folgt als z. B. die Spannung des Dampfes einer Flüssigkeit, zeigt sich fast ausnahmslos in allen Fällen, wo bei der Dissociation eine solche Gleichgewichtsspannung in Betracht kommt, und ist jedenfalls mit Recht darauf zurückgeführt worden (Naumann, Ann. chem. Pharm. 160, 28), dass der molekulare Vorgang meist ein ziemlich complicirter ist. Die Erscheinung wird dann am auffallendsten, wenn der dissociirte Körper sich aus seinen Bestandtheilen nur in höheren Temperaturen bilden kann, bei welchen er sich schon zu zersetzen beginnt, während in niedrigeren Wärmegraden dieselben Bestandtheile ohne Einwirkung aufeinander sind. Es muss dann bei einigermaassen rascher Abkühlung ein Theil der Zersetzungsprodukte unverbunden bleiben. Dies wurde z. B. von Wein-

hold (a. a. O. 222) für den kohlensauren Kalk beobachtet, welcher mit vielen andern dissociationsfähigen Körpern jene Eigenthümlichkeit gemein hat.

Alle solche Thatsachen sprechen nicht gerade gegen die Existenz eines für jede Temperatur bestimmten Gleichgewichtszustandes, sie beweisen nur, dass dieser Zustand schwierig herzustellen ist. Aber sie schwächen damit nothwendig die Beweiskraft von Versuchen bei welchen diese Schwierigkeiten nicht genügend berücksichtigt und überwunden sind. Darin liegt auch meiner Ansicht nach der einzige Grund zu zweifeln an der Richtigkeit der wichtigsten hierher gehörigen Folgerungen.

Nach H. Debray (a. a. O.) sollte bekanntlich der Gleichgewichtsdruck von dem Grad der Zersetzung, d. h. von dem Verhältniss in welchem der unzersetzte Körper mit dem festen Bestandtheil gemischt ist, unabhängig sein. Für den kohlensauren Kalk sollte diese Folgerung unbeschränkt gelten, für die Krystallwasserverbindungen aber nur in gewissen Grenzen. Wenn ein Salz mit verschiedenem Krystallwassergehalt krystallisirt, so sollen die verschiedenen Wässerungsstufen verschiedenen Gleichgewichtsdruck zeigen können. Da Wiedemann (a. a. O. 488) und auch Kraut und Precht (a. a. O. 148) bestätigen, dass öfters beim Uebergang von einer Wässerungsstufe eines krystallwasserhaltigen Salzes zur andern eine plötzliche Druckänderung bemerkbar ist, so darf dies wohl als feststehende Thatsache betrachtet werden. Es liegt darin ein weiteres, erschwerendes Moment für die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes, denn es ist klar, dass selbst wenn die Debray'sche Folgerung richtig ist, ein Gleichgewicht nur dann eintreten kann, wenn nur eine einzige der möglichen Verbindungsstufen in theilweiser Sättigung vorhanden ist. Bis ein solcher Zustand erreicht ist, muss der Druck sich ändern. Die grossen Unregelmässigkeiten, welche Naumann für die Spannung des Wasserdampfes über Kupfervitriol beobachtete, führt derselbe jedenfalls mit Recht auf diesen Umstand zurück (a. a. O. 1574).

Auch das Chlorsilber bildet mit dem Ammoniak zwei Verbindungen mit verschiedener Spannung. Der Unterschied ist aber so bedeutend, dass dadurch die Aufgabe sehr erleichtert wird, beide Verbindungsstufen getrennt auf ihren Gleichgewichtsdruck zu untersuchen. Ich verfuhr in folgender Weise. In dem Ammoniakreservoir war das Chlorsilber mit Ammoniak gesättigt und es herrschte darüber die grössere Spannung, welche der zweiten Verbindungsstufe

$$(AgCl, 3\,NH_3)$$

entspricht. Wenn ich den Glashahn öffnete, stellte sich in dem Apparat ein NH_3-Druck her, der immer etwas kleiner war als in dem Reservoir, und es konnte sich desshalb, die Richtigkeit der Isambert'schen Beobachtungen vorausgesetzt, nur die erste Ver-

bindungsstufe ($2\,AgCl, 3\,NH_3$) mit der kleineren NH_3-Spannung bilden, so lange Apparat und Reservoir die gleiche Temperatur des Laboratoriums hatten. So lange nun in dem Apparat nach dem Schliessen des Hahnes eine Abnahme des Druckes durch Absorption zu beobachten war, wurde immer wieder die Communication mit dem Reservoir hergestellt, nachdem von Zeit zu Zeit bei verschiedenen Sättigungsgraden in der beschriebenen Weise für verschiedene Temperaturgrenzwerthe des Gleichgewichtsdruckes bestimmt worden waren. Als keine Absorption mehr eintrat, wurde der Druck des NH_3 in dem Apparat durch Erwärmen des Reservoirs entsprechend höher gehalten, um auf dieselbe Art die Bildung der zweiten Verbindungsstufe bis zur vollen Sättigung und den entsprechenden Gleichgewichtsdruck beobachten zu können. In einer dritten und vierten Versuchsperiode endlich wurde das NH_3 der beiden Verbindungsstufen allmählig durch Auspumpen entfernt, und dabei eine zweite Reihe von Grenzwerthen der Gleichgewichtsspannungen für verschiedene Sättigungsgrade und Temperaturen ermittelt.

Es haben sich nun durch diese Versuche die Schlüsse von Debray und Isambert vollkommen bestätigt. Alle Differenzen, welche die gefundenen Gleichgewichtsspannungen für dieselbe Verbindungsstufe zeigten, liessen sich auf Temperaturunterschiede zurückführen. Da mir die Grösse der Aenderung des Gleichgewichtsdruckes mit der Temperatur annähernd bekannt war, konnte ich alle Beobachtungen auf gleiche Temperaturen reduciren; es blieben dann keine Differenzen zurück, welche die möglichen Beobachtungsfehler überstiegen. Namentlich waren die Abweichungen von dem Mittelwerthe nicht grösser für volle Sättigung als für minimalen NH_3-Gehalt der betreffenden Verbindungsstufe. Ich gebe hier keine Zahlenbelege für diese Behauptung (man wird dieselben in den Verhandlungen des naturhist.-medic. Vereins zu Heidelberg von diesem Jahre finden), weil ich dafür noch einen speciellen Versuch anführen kann, der eigentlich die ganze angeführte Versuchsreihe überflüssig macht.

Ich konnte nämlich durch Oeffnen des Verbindungshahnes stets leicht constatiren, ob zwischen dem Reservoir und dem Apparat eine Druckdifferenz bestand oder nicht. Es war aber niemals eine solche Druckdifferenz zu bemerken, das Quecksilber des Manometers blieb beim Oeffnen jenes Hahnes stets vollkommen unbeweglich, wenn nur die beiden Gefässe dieselbe Verbindungsstufe enthielten und sicher dieselbe Temperatur hatten, der Sättigungsgrad mochte noch so verschieden sein. Namentlich am Schlusse der Versuche war der Druck mehrere Tage lang genau gleich, während die erste Verbindung in dem Apparat nicht mehr zu $\frac{1}{100}$, in dem Reservoir dagegen fast vollständig (zu mehr als 90 pCt.) gesättigt war.

Besondere Aufmerksamkeit habe ich noch den Erscheinungen beim

Uebergang von der einen zur anderen Verbindungsstufe gewidmet, um zu ermitteln, ob sich dabei der Gleichgewichtsdruck plötzlich oder allmälig ändert. Ich habe das Ammoniak aus der völlig gesättigten Chlorsilberverbindung in 225 Portionen entfernt, von welchen auf jede der beiden Verbindungsstufen etwa die Hälfte kam. Es stimmte dies mit den Angaben von Isambert über die Zusammensetzung und mit den Formeln $2\,AgCl_3\,NH_3$ und $AgCl,\ 3\,NH_3$ so genau, als ich erwarten durfte, da ich auf diesen Punkt kein besonderes Gewicht legen konnte. Bei dem fraglichen Uebergang reichte nun die Entfernung von etwa $1\frac{1}{2}$ solcher Portionen hin, um den Druck etwa 500^{mm}, die Differenz der beiden Gleichgewichtsspannungen, zu erhöhen. Dieselbe Gasmenge würde nach dem Inhalt des Apparates ungefähr dieselbe Druckdifferenz in Folge des Mariotte'schen Gesetzes hervorgebracht haben. Es war also kein allmäliger Uebergang zu bemerken.

Eine auffallende Beobachtung bei dem umgekehrten Versuch, bei dem Uebergang von der ersten zur zweiten Verbindungsstufe durch Zulassen von NH_3 bestätigt in gewisser Hinsicht jenes Resultat. Man kann nämlich den Druck über der völlig gesättigten ersten Verbindungstufe steigern bis über den Gleichgewichtsdruck für die zweite Stufe hinaus, ohne dass sofort bemerkbare Absorption eintritt. Der Druck beginnt um so schneller zu sinken, je mehr er die Gleichgewichtsspannung übersteigt. Ein Ueberdruck von einigen Centimetern jedoch bleibt manchmal 5 bis 10 Minuten und mehr unverändert, während nach begonnener Bildung der zweiten Verbindung bei demselben Ueberdruck das Quecksilber rasche Absorption anzeigt. Es wurde z. B. bei einem Versuche das Quecksilber im inneren Schenkel des Manometers durch NH_3-Zulassen rasch auf 682 herabgedrückt, nachdem längere Zeit in dem Apparat ein Druck geherrscht hatte wenig grösser als die Gleichgewichtsspannung für die erste Verbindung. Für den Gleichgewichtsdruck der zweiten Verbindung hätte das Quecksilber etwa bei dem Theilstrich 720 stehen müssen (der Druck war ca. 80^{mm} zu gross), aber noch

nach 4 Minuten	war der Stand	682.0
- 6 -	- - -	682.5
- 10 -	- - -	684.0
- 14 -	- - -	691.0

und jetzt erst begann raschere Bewegung. Das Quecksilber wurde aber sofort wieder herabgedrückt

auf 681.0 und stand jetzt

nach 1 Minute - 684.0

- 4 - - 692.0 d. h. höher als nach 14 Minuten bei dem ersten Versuch. Die fertig gebildete Verbindung befördert offenbar die Neubildung, ähnlich wie ein Krystall in Lösung die Krystallisation begünstigt. Bei der Wechselwirkung

zwischen gasförmigen und festen Körpern ist die Erscheinung fast noch auffallender. Ich habe übrigens dieselbe Beobachtnng, wenn auch weniger deutlich, beim Beginn der Bildnng der ersten Verbindung aus reinem Chlorsilber machen können.

Ich glaube dass durch die mitgetheilten Versuche endgültig bewiesen ist, was schon nach Isambert's Beobachtungen nicht bezweifelt werden konnte, dass die Gleichgewichtsspannung für die beiden Verbindungen des NH_3 mit AgCl, nur von der Temperatur, und nicht von dem Grade der Sättigung oder Zersetzung abhängig ist. Die folgende Tabelle enthält die Werthe des Gleichgewichtsdruckes für beide Verbindungsstufen, für die Temperaturen, über welche sich meine Versuche erstreckten, einer graphischen Darstellung entnommen, welche nach dem gesammten Beobachtungsmaterial entworfen ist.

Dissociationsspannung

Temp. C°.	von AgCl, $3NH_3$ Druck in Millimetern.		$2AgCl, 3NH_3$. Druck in Millimetern.	
6			22.0	1.4
7			23.4	1.5
8	432	14	24.9	1.6
9	446	19	26.5	1.7
10	465	26	28.2	1.8
11	491	29	30.0	1.9
12	520	31	31.9	2.0
13	551	33	33.9	2.1
14	584	34	36.0	2.3
15	618	35	38.3	2.6
16	653	35	40.9	2.8
17	688	35	43.7	2.9
18	723	35	46.6	3.0
19	758	35	49.6	3.0
20	793	36	52.6	3.0
21	829		55.6	

Ich bemerke, dass diese Zahlen für die erste Verbindung mit einem wahrscheinlichen Fehler von höchstens 1^{mm} zu nehmen sind. Für die zweite Verbindung wird der Fehler grösser, etwa 5^{mm}, wegen der starken Aenderung des Druckes mit der Temperatur (3^{mm} für 0°.1). Die wenigen Beobachtungen Isambert's, welche in dasselbe Temperaturintervall fallen, zeigen grössere Abweichungen. Derselbe fand z. B. 95^{mm} bei 21°, statt 55.6, für die erste Verbindung, woran offenbar die langen Kautschukverbindungen seines Apparates (Thèses p. 7), welche bei dem niedrigen Druck den Durchgang der Luft zuliessen, Schuld sind.

Aus dem Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur gestattet bekanntlich die mechanische Wärmetheorie die Wärmemenge zu berechnen, welche bei einer beliebigen Zustandsänderung eines

Körpers aufgenommen wird, unter der einzigen Voraussetzung, dass der Zustand des Körpers, soweit sich derselbe ändert, durch Druck und Temperatur vollständig bestimmt sei. Diese Voraussetzung ist für die Chlorsilberammoniakverbindungen erfüllt und die Zersetzungswärme kann daher berechnet werden. Sie ergiebt sich zu etwa 9000 bis 10000 Cal. per Molekül NH_3, wahrscheinlich etwas grösser für die erste als für die zweite Verbindung. Zum Vergleich sei hinzugefügt, dass bei der Absorption von 1 Mol. NH_3 durch Wasser nach J. Thomsen 8435 Cal. frei werden.

Durch den Nachweiss, dass für das Chorsilberammoniak der Debray'sche Satz in aller Strenge giltig ist, wird jedenfalls in andern ähnlichen Fällen für andere NH_3 Verbindungen, für den kohlensauren Kalk, für die Krystallwasserverbindungen, für die Verbindungen von Wasserstoff mit Metallen (Troost & Hautefeuille, Ann. chim. phys. [5] 2, 273), derselbe Schluss erheblich gestärkt, wo er sonst auf mehr oder weniger Bedenken gestossen ist. Ich für meinen Theil zweifle nicht mehr, dass überall bei der Dissociation eines festen Körpers in einen festen und und einen gasförmigen Bestandtheil ein bestimmter Gleichgewichtsdruck existirt, der weitern Zersetzung eben verhindert, aber Rückbildung noch nicht hervorbringen kann, der mit steigender Temperatur wächst, aber von dem Verhältniss, in welchem die unzersetzte Verbindung mit dem festen Zersetzungsprodukt gemischt ist, völlig unabhängig ist.

Ich habe schon bemerkt, dass auch in theoretischer Beziehung Meinungsverschiedenheiten über die in Rede stehende Klasse von Dissociationserscheinungen bestehen. Pfaundler scheint zu glauben dass nach seiner bekannten Molekulartheorie dieselben ebensogut erklärt werden können, wie die Erscheinungen bei der Dissociation gasförmiger Körper in gasförmige Produkte, und Naumann (Thermochemie, S. 78) ist derselben Ansicht. Und doch hat Weinhold (Pogg. Ann. 149, 217) klar hervorgehoben, dass nach jener Theorie der Gleichgewichtsdruck nicht von dem Grad der Zersetzung unabhängig sein dürfte. Denn, um bei einem concreten Falle zu bleiben, wenn bei weiter fortgeschrittener Zersetzung weniger kohlensaurer Kalk und mehr Aetzkalk vorhanden ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül Kohlensäure sich loslöst, kleiner, die Wahrscheinlichkeit, dass ein freies Kohlensäuremolekül festgehalten wird, grösser geworden. Es kann desshalb ein stationärer Zustand nur eintreten, wenn die letztere Wahrscheinlichkeit gegen die erstere durch verminderte Dichte der Kohlensäureatmosphäre wieder herabgedrückt worden ist; die Gleichgewichtsspannung muss mit fortschreitender Zersetzung kleiner werden.

Dieselbe Schwierigkeit hat mich veranlasst, eine Theorie der Dissociation auf weniger hypothetischer Grundlage zu versuchen (Ann. Ch. Pharm. 170, 192). Diese Theorie hat, in Uebereinstimmung

mit der neu bestätigten Erfahrung ergeben, dass der Gleichgewichtsdruck unabhängig sein wird von dem Grad der Zersetzung, wenn der theilweise zersetzte Körper sich chemisch und physikalisch nicht anders verhält als eine mechanische Mischung des unzersetzten Körpers mit dem festen Bestandtheil.

Ich zweifle nicht, dass die Pfaundler'sche Theorie schliesslich zu demselben Ergebniss führen wird, aber bei ihrer heutigen Form sehe ich keinen Weg, den Widerspruch mit der Erfahrung in dem beregten Punkte zu lösen.

Heidelberg, im Mai 1876.

205. Theodor Cöllen: Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den drei isomeren Monochlorbenzoësäuren ist bislang nur die Metachlorbenzoësäure in die entsprechende Sulfosäure von R. Otto (Ann. Chem. u. Pharm. 123, 9) übergeführt worden. Angeregt von den Arbeiten des Hrn. C. Böttinger unternahm ich es, die in ihren Verbindungen wenig studirte Parachlorbenzoësäure nach dieser Richtung einer Untersuchung zu unterziehen.

Die zu meinen Versuchen verwendete Parachlorbenzoësäure stellte ich durch Oxydation des nach K. Müller's Verfahren (Jahrb. 19, 589) bereiteten, zwischen 155—158° siedenden Monochlortoluols dar. Von den verschiedenen hierbei in Anwendung gebrachten Oxydationsverfahren bewährte sich das neuerdings von Emmerling angegebene (Diese Ber. VIII, 880) als das geeignetste. Der Vorzug desselben besteht darin, dass selbst grössere Mengen Monochlortoluol von Kaliumpermanganat rasch und vollständig in Säuren übergeführt werden. Neben überwiegender Menge Orthosäure entsteht die Parasäure. Die Säuren lassen sich leicht mit Hilfe von heissem Wasser, in welchem die Orthosäure leicht, die Parasäure dagegen sehr schwer löslich ist, von einander trennen. Der Schmelzpunkt meiner Parachlorbenzoësäure liegt bei 235° (235—236° Beilstein u. Geitner).

Um die Sulfogruppe in die Parachlorbenzoësäure einzuführen, verfuhr ich zunächst in folgender Weise. Zu der bei 100° getrockneten und fein zerriebenen Säure leitete ich bis zu vollkommener Verflüssigung resp. bis eine Probe der Masse mit Wasser keinen Niederschlag von Parasäure mehr gab, Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid. Die Operation nimmt mehrere Tage in Anspruch und bildet das Produkt eine braun gefärbte, dicke Flüssigkeit. Leichter und

vollständiger gelingt die Einführung der Sulfogruppe in die Parasäure bei Verwendung einer mir im Augenblick zu Gebote stehenden rauchenden Schwefelsäure, welche 90 pCt. Anhydrid enthält. Da sich bei deren Verwendung schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction gezeigt hatte, übergoss ich die Parasäure mit derselben und überliess das Gemenge einen Tag sich selbst. Die Reaction wurde durch längeres gelindes Erwärmen beendet. Zur Feststellung der Natur meines Produktes und was vor Allem wichtig schien, zum Nachweis, ob es ein Individuum, oder wie dies bei derartigen Fällen öfters geschieht, ein Gemenge isomerer Körper ist, stellte ich Salze daraus dar.

Da sich das Bleisalz wegen seines eigenthümlichen Verhaltens hierzu als wenig geeignet erwiesen hatte, sättigte ich die Säure mit reinem kohlensauren Barium und concentrirte die filtrirte Lösung. Bei geeigneter Untersuchung konnte die Anwesenheit zweier, bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser von einander differirenden Salze dargethan werden. Dieselben stammten offenbar von isomeren Säuren und liegen hier mithin analoge Verhältnisse vor, wie sie Böttinger (Diese Ber. VII, 1778; VIII, 374, 1587; IX, 177) nachgewiesen hat.

Die Hauptmenge bildet ein schönes, tafelförmig krystallisirendes Salz. Das Salz der isomeren Säure krystallisirt aus den stark eingeengten, von der andern Modification möglichst befreiten Mutterlauge in feinen Nadeln. Die Menge desselben reichte zu einem eingehenden Studium nicht hin.

Aus dem schwer löslichen Bariumsalz schied ich demnächst die freie Säure durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung ab.

Die Sulfoparachlorbenzoësäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weissen Nadeln, welche mitunter eine Länge von 2—3 ^{cm} besitzen und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die stark eingeengte Säurelösung erstarrt beim Erkalten vollständig und bildet eine Krystallmasse von strahligem Gefüge. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimiren glänzende Plättchen, welche bei 236° schmelzen und bei genauerem Studium als Parachlorbenzoësäure erkannt wurden. Die Sulfosäure zerfällt demnach bei höherer Temperatur in ihre Generatoren. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich.

Das Bleisalz krystallisirt in rhombisch begrenzten Tafeln mit 4 Mol. Wasser. Die heisse, wässerige Lösung desselben scheidet leicht ein basisches Salz ab.

Das Bariumsalz bildet, wie oben erwähnt, tafelförmige Krystalle mit 3 Mol. Wasser. Es löst sich schwer in Wasser.

Das Kupfersalz scheidet sich in schönen, langen, blauen, an der Luft schnell verwitternden Nadeln mit 6 Molekülen Krystallwasser

aus der wässrigen Lösung ab. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in feinen Nadeln.

Das neutrale Kaliumsalz, schwerer löslich als das vorhergehende Salz, bildet quarzähnliche Krystalle.

Versuche, die Lagerung der Seitenketten in der Sulfoparachlorbenzoësäure zu erforschen, führte ich in ähnlicher Weise wie Böttinger aus, bin jedoch mit denselben noch nicht ganz zum Abschluss gelangt.

So behandelte ich die Säure, in der Hoffnung mittelst nascentem Wasserstoff, Chlor zu eliminiren, mit Natriumamalgam. Genau wie bei der Sulfoparobrombenzoësäure geht auch hier die Reaction weiter und entstehen mercaptanartige Körper.

Schmelzversuche des Kalisalzes mit Kalihydrat führten zu keinem befriedigenden Resultat, da die Säure, resp. ihr Salz selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen wird.

Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron erhielt ich geringe Ausbeute, wahrscheinlich Dicarbonsäuren, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin und worüber ich später Mittheilung machen werde.

Bonn, 12. Mai 1876.

206. Aug. Laubenheimer: Ueber physikalisch isomere Körper.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Nitrometachlornitrobenzol.

Gelegentlich einer Untersuchung über Metachlornitrobenzol und dessen Azoderivate[1]) habe ich ein Chlordinitrobenzol erwähnt, welches beim Nitriren von Metachlornitrobenzol entsteht. Dieses Nitro-*m*-Chlornitrobenzol habe ich nun etwas eingehender untersucht, da die Eigenschaften desselben an und für sich sowie seine Metamorphosen ein gewisses Interesse verdienen.

Zur Darstellung des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols erwärmt man je 40 Gr. Metachlornitrobenzol mit 200 Gr. rother rauchender Salpetersäure und 200 Gr. concentrirter Schwefelsäure unter Rückflusskühlung, bis die erste Reaction vorüber ist, und kocht darauf noch etwa 25 Minuten lang. Bei nachherigem Eingiessen in Wasser fällt ein gelbes Oel aus, das beim Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Dieses Produkt besteht vorwiegend aus dem unten beschriebenen Nitro-*m*-Chlornitrobenzol, enthält aber in geringer Menge noch einen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Körper.

[1]) Diese Berichte VIII, 1623.

Das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol besitzt eine schwach gelbe Farbe, löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether und heissem Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Beim Arbeiten mit diesem Körper muss man sich davor hüten, eine Lösung desselben mit den Fingern in Berührung zu bringen, weil sich sonst schmerzhafte Blasen bilden, und nach einigen Tagen sich an der betreffenden Stelle die Haut ablöst.

Das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol existirt in vier „physikalisch isomeren" Modificationen, welche sich alle in einander überführen lassen. Drei davon sind fest, die vierte ist flüssig. Die ersteren sind in Folgendem durch α-, β- und γ- unterschieden.

α-Modification. Löst man das Rohprodukt in wenig warmem Alkohol und lässt erkalten, so scheidet sich zunächst ein Oel aus, in dem sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle bilden, welche man durch Abtropfenlassen, Absaugen und Abpressen von anhängendem Oel befreit. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen gehen die nadelförmigen Krystalle in grosse dicke Prismen der α-Modification über. Schmilzt man irgend eine der drei festen Modificationen und trägt, nachdem die Flüssigkeit etwas unter den Schmelzpunkt abgekühlt ist, ein Krystallfragment der α-Modification ein, so entstehen bei weiterem Erkalten ziemlich langsam sehr grosse, dicke, glänzende, etwas weiche Krystalle der α-Modification, welche meist in Folge unvollkommener Ausbildung durch Hohlräume etc. im Innern trübe erscheinen. Bei Anwendung grösserer Mengen gelingt es aber auf diese Weise vollkommen klare Krystalle zu erhalten. Sehr gut ausgebildete, meist frei stehende Krystalle bilden sich beim Vermischen von geschmolzenem Nitro-*m*-Chlornitrobenzol mit Aether (etwa gleiche Theile), Einlegen eines Krystalles der α-Modification nach dem Erkalten und langsames Verdunstenlassen des Aethers.

Hr. Dr. C. Bodewig hatte die Güte, diese Krystalle zu untersuchen, und theilte mir derselbe hierüber Folgendes mit:

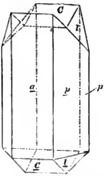
„Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: $a = \infty P \infty$; $p = \infty P$; $l = \rlap{-}P \infty$; $C = oP$
(100) (110) (011) (001)

Die oft zolllangen Krystalle sind Zwillinge des monoklinen Systems nach $\infty P \infty$. Dieselben sind stets nur an einem Ende (dem unteren Ende der Fig. I.) ausgebildet und besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach oP.

Axenverhältniss: a : b : c = 1.8873 : 1 : 0.9810.
$\gamma = 114^{0}14'$.

Fig. I.



	Gemessen.	Berechnet.
* p : p an a	60° 18′	—
* p : l	136° 55′	—
p : C	102° 3′	101° 54′
* C : l	138° 11′	—
l : l	144° 32′	144° 22′
l : l an c	—	96° 22′
C : a	114° 10′	114° 14′

Optisches Verhalten: Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie bildet für mittlere Farben mit der Normalen auf oP einen ungefähren Winkel von 6°. Die horizontale Dispersion ist kaum wahrnehmbar. Eine genaue Bestimmung der Dispersion der Mittellinien durch einen Schliff nach ∞ Ƥ ∞ konnte wegen der beinahe sofortigen Trübung der Platten nicht vorgenommen werden.

Scheinbare Axenwinkel in Luft, gemessen an Spaltungsplatten:

für Li Roth	Na Gelb	Tl Grün
44°16′	45°31′	46°56′.

Die Doppelbrechung der Substanz ist sehr stark and negativ."

Das α-Nitro-*m*-Chlornitrobenzol schmilzt bei 36°.3. Mit der Zeit geht es in die bei 38.8° schmelzende γ-Modification über, welche Umwandlung durch Drücken oder Reiben befördert wird. Vollkommen klare, durch Erkaltenlassen geschmolzener Substanz erhaltene Krystalle der α-Modification waren nach dem Abbrechen schon nach 24 Stunden trübe geworden, während andere nicht berührte Krystalle noch einige Tage glänzend blieben. Nach mehreren Wochen waren die Krystalle fast vollkommen in die γ-Modification umgewandelt; sie waren opak geworden und hatten ihre frühere Spaltbarkeit verloren. Einmal habe ich durch Schmelzpunktsbestimmung beobachtet, dass gepulvertes α-Nitro-*m*-Chlornitrobenzol schon 3 Stunden nach dem Zerreiben in γ-Modification umgewandelt war, während bei anderen Versuchsreihen es längerer Zeit hierzu bedurfte. Sofort erhält man aus der α-Modification die γ-Modification, wenn man in einem Capillarröhrchen etwas der ersteren bei 36°.3 schmilzt und darauf erkalten lässt; die festgewordene Substanz schmilzt dann erst wieder bei 38.8°. Dabei zeigt sich jedoch, dass von den in demselben Capillarröhrchen vertheilten

Partikelchen einzelne beim zweiten Erhitzen auch wieder bei 36°.3 schmelzen.

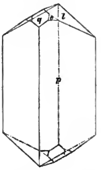
Die β-Modification erhält man aus der α-Modification, wenn man eine grössere Quantität (ich verwandte hierbei etwa 100 Gr.) der letzteren durch Eintauchen in Wasser von etwa 39 bis 40° vollständig schmilzt, das Gefäss darauf aus dem Wasser herausnimmt und erkalten lässt. Dabei entstehen lange, concentrisch gruppirte dünne Prismen, welche sich ziemlich rasch in der Flüssigkeit vergrössern und vermehren. Die β-Modification erhielt ich ferner, als ich Nitro-*m*-Chlornitrobenzol, das ursprünglich als α-Modification krystallisirt war, dann aber 5 Wochen lang gestanden hatte, aus Alkohol krystallisiren liess. Durch Vermischen von geschmolzenem Nitro-*m*-Chlornitrobenzol mit Aether, Einlegen eines β-Krystalles und Verdunstenlassen des Aethers erhält man zolllange, meist vollkommen durchsichtige Prismen, welche hart und spröde sind[1]). Hr. Dr. Bodewig theilte mir Folgendes über diese Krystalle mit:

„Krystalle des monoklinen Systems von langprismatischer Ausbildung ohne nachweisbare Spaltbarkeit.

$$\text{Elemente: } a:b:c = 0.6249:1:0.5600$$
$$\gamma = 91^0\ 27'$$

Beobachtete Formen: $p = \infty P$; $l = \mathfrak{P}\infty$; $q = -P\infty$; $o = -P$.
(110) (011) (101) (111)

Fig. II.



	Gemessen.	Berechnet.
*p : p an a	116° 3′	—
*p : q	125° 7′	—
*q : l	131°	—
l : p hinten	104° 2′	103° 52′
l : p vorn	106° 20′	106° 7′
l : l an c	121° 18′	121° 30′
q : o	157° 33′	157° 37′

Optisch konnte nur constatirt werden, dass die Auslöschungsrichtungen auf den Prismenflächen schief stehen."

Das β-Nitro-*m*-Chlornitrobenzol schmilzt bei 37°.1. Mit der Zeit geht es ebenfalls in die γ-Modification über. Die Anfangs vollkommen klaren Krystalle beginnen nach etwa 8 Tagen sich zu trüben, sie

[1]) Diese Modification eignet sich besonders zur Reinigung des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols, da die aus Aether ausgeschiedenen Krystalle meist klar sind und dann nur wenig oder keine Mutterlauge einschliessen.

werden dabei an ihrer Oberfläche rauh uud sind nach etwa 4 Wochen in die bei 38°.8 schmelzende Modification umgewandelt. Schmilzt man etwas Krystallpulver der β-Modification im Capillarrohr bei 37°.1 und kühlt darauf das Röhrchen mit Wasser ab, so erstarren, wie die nachherige Schmelzpunktsbestimmung zeigt, die an der Glaswand vertheilten Tröpfchen meist als γ-Modification (38°.8), zum kleineren Theil als β-Modification (37°.1).

γ-Modification. Es wurde schon oben erwähnt, dass beim Kochen von Metachlornitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure nnd Eingiessen des Produktes in Wasser sich ein Oel abscheidet, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Gleichzeitig krystallisiren dabei aus der wässrigen Flüssigkeit bis zu 4 Cm. lange, dünne, glänzende Nadeln der γ-Modification ans[1]. Diese Nadeln bleiben auch bei sechswöchentlichem Aufbewahren vollkommen durchsichtig und glänzend: sie schmelzen bei 38.8°. Wirft man einen solchen Krystall in vollständig geschmolzenes, erkaltendes Nitro-*m*-Chlornitrobenzol, so bilden sich kleine, zu Warzen vereinigte Nädelchen. Die Krystallisation erfolgt jedoch verhältnissmässig sehr langsam, selbst wenn die Temperatur der Schmelze auf die gewöhnliche Zimmertemperatur herabgesunken ist. Bei diesem Versuche ist es absolut nothwendig, jede Spur einer anderen Modification fern zu halten, da sonst eine Krystallisation der betreffenden anderen Modification erfolgt. Es geschieht dies deshalb, weil die Krystalle der anderen Modificationen sich viel rascher vergrössern und vermehren als die der γ-Modification. So schieden sich im Laufe einer Stnnde aus etwa 100 Grm. geschmolzenem Nitro-*m*-Chlornitrobenzol 22 Grm. γ-Modification aus, während die von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit beim Einwerfen eines β-Krystalles fast momentan als β-Modification erstarrte. Anch aus der α-Modification habe ich die γ-Modification dargestellt, indem ich Pulver eines α-Krystalles, der bei mehrwöchentlichem Liegen vollkommen opak geworden war, bei 33.8° schmolz und von der nachher erstarrten Substanz in geschmolzenes Nitro-*m*-Chlornitrobenzol eintrug. Dieses Umschmelzen ist nothwendig, weil selbst nach mehreren Wochen im Innern der α-Krystalle noch unveränderte Partikelchen vorhanden sind, die sonst eine Krystallisation der α-Modification veranlassen. Beim Einlegen von γ-Krystallen in die ätherische Lösung von Nitro-*m*-Chlornitrobenzol und Verdunstenlassen des Aethers erhält man kleine, flache Nadeln, welche concentrisch gruppirt und sehr dicht an einander gereiht sind.

Hr. Dr. Bodewig theilte mir bezüglich dieser Krystalle Folgendes mit:

[1] Diese Versuche wurden bei Winterkälte ausgeführt.

„Die Krystalle der γ-Modification gehören, soweit die optische Untersuchung an einer winzigen Platte dies zu erkennen gestattete, dem rhombischen System an; messbar waren diese Krystalle nicht. Sie besitzen wie die Krystalle der α-Modification eine ziemlich deutliche Spaltbarkeit, unterscheiden sich jedoch von diesen durch ihre optischen Eigenschaften. Von den Krystallen der β-Modification unterscheidet sie ihre Spaltbarkeit.

Optisches Verhalten: Ein Spaltungsplättchen lässt im convergenten Lichte die optischen Axen erkennen. Die erste Mittellinie steht normal zur Platte und zeigt das Axenbild in weissem Lichte eine völlig symmetrische Vertheilung der Farben. Hierbei bemerkt man, dass die Ebene der optischen Axen für Roth, Grün und Gelb zusammenfallen, während jene für Blau senkrecht zn diesen steht. Ausser einer symmetrischen Farbenvertheilnng konnte auch ein gerade Auslöschung auf der Axenplatte und einer dazu senkrechten Ebene nachgewiesen werden.

Optische Axenwinkel in Luft:

Li Roth	Na Gelb	Tl Grün
55° 42′	47° 17′	36° 16′.

Der Winkel der optischen Axen für Blau konnte nicht gemessen werden.

Die Doppelbrechung ist mässig und positiv."

Flüssige Modification. Um zu nntersuchen, welche Modification sich bei längerem Erhitzen des Nitro-*m*-Clornitrobenzols über den Schmelzpunkt und darauf folgendem langsamen Abkühlen bildet, habe ich folgenden Versuch angestellt. Krystallpulver der β-Modification vom Schmelzpunkt 37°.1 wurde in 6 Capillarröhrchen in Wasser von 42° eingetaucht. Bei sofortigem Herausnehmen der Röhrchen nach dem Schmelzen und Abkühlen derselben mit Wasser erstarrte der Inhalt sogleich wieder. Als die Röhrchen nun in 5 Liter Wasser von 42° gebracht wurden und mit dieser Wassermenge bis zur gewöhnlichen Zimmertemperatur erkalteten, blieb der Inhalt flüssig, und obwohl dieser Versuch vor 6 Wochen ausgeführt wurde, ist in allen Röhrchen die am unteren Ende befindliche Hauptmenge noch heute flüssig; in 5 der Röhrchen haben sich in der Mitte und am oberen Ende Kryställchen vom Schmelzpunkt 38°.8 im Laufe der Zeit gebildet. Es liegt nahe anzunehmen, dass das Flüssigbleiben wie bei vielen ähnlichen Fällen durch eine Verunreinigung bedingt werde. Es scheint mir jedoch aus dem schon erwähnten Umstande, dass die Substanz sofort nach dem Schmelzen beim Abkühlen erstarrte, hervorzugehen, dass das Flüssigbleiben lediglich eine Wärmewirkung ist. Es steht wohl diese Modification zu einer der krystallisirten in demselben Verhältniss wie der flüssige Schwefel zu dem festen.

Dass die drei krystallisirten Modificationen durch Einlegen eines

Krystalles in die Lösung oder die geschmolzene Substanz in beliebiger Weise erhalten werden können, wurde schon oben erwähnt. Aber auch neben einander können sich verschiedene Modificationen bilden. Trägt man z. B. in die geschmolzene Substanz gleichzeitig einen α-Krystall und einen β-Krystall ein, so erhält man aus derselben Flüssigkeit die dicken Krystalle der α-Modification neben den langen Prismen der β-Modification.

2) Metachlornitrobenzol.

Das Metachlornitrobenzol existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen Schmilzt man von der in Prismen krystallisirenden, bei 44°.2 schmelzenden Modification [1]) in einem Capillarrohr, erhitzt darauf noch etwas über den Schmelzpunkt und taucht das Röhrchen dann in eine Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure, so erstarrt der Inhalt sofort und schmilzt bei erneutem Erhitzen schon bei 23°.7, also etwa 20° niedriger als vorher. Durch Einlegen der im Capillarrohr dargestellten zweiten Modification in geschmolzenes Metachlornitrobenzol lässt sich eine grössere Menge davon erhalten. Dieser Versuch gelingt jedoch nur bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln. Beim Schmelzen des Metachlornitrobenzols sublimirt davon an die Wände des Gefässes, die Krystalle fallen in die Schmelze wieder zurück und veranlassen die Krystallisation der bei 44°.2 schmelzenden Modification. Diesen Uebelstand habe ich dadurch verhütet, dass ich die Substanz unter einer Schicht Wasser schmolz. Aber auch so gelang es noch nicht, die Schmelze auf etwa 20° abkühlen zu lassen, ohne dass sie als Modification vom Schmelzpunkt 44°.2 erstarrte. Mein Material war offenbar zu rein und habe ich es daher mit etwas Nitrobenzol versetzt. Als ich jetzt in die auf 20° erkaltete Schmelze ein oben und unten geöffnetes, von der zweiten Modification enthaltendes Capillarrohr einlegte, bildeten sich langsam dünne glänzende concentrisch gruppirte Nadeln. Diese zweite Modification ist sehr unbeständig. Schon beim Drücken werden die Nadeln sofort opak und gehen in die bei 44°.2 schmelzende Modification über. Von selbst erfolgt dieser Uebergang nach etwa einer halben Stunde.

3) Theorie der physikalischen Isomerie.

Die von verschiedenen anderen Chemikern [2]), sowie die von mir in Obigem geschilderten Beobachtungen an physikalisch isomeren

[1]) Diese Berichte VIII, 1622.

[2]) Duffy, Stearin: Quat. Journ. of the Chem. Soc. V, 197; J. pr. Chem. 57, 335; Jahresber. f. 1852, 507; ferner: Chem. News. 32, 27. — Zincke. Benzophenon: diese Berichte IV, 576; Ann. Chem. Pharm. 159, 382. — Toltens, β-Dibrompropionsäure: diese Berichte VIII, 1452. — v. Richter, Nitrotetrabrombenzol: diese Berichte VIII, 1427. — Jungfleisch, Chlordinitrobenzol: Jahresber. f. 1868, 346.

Körpern lassen sich, wie ich glaube, ungezwungen in folgender Weise erklären.

Nimmt man mit Alex. Naumann[1]) an, dass feste Körper sich zusammensetzen aus Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, dass also feste Körper aus Krystallmolekülen bestehen, welche als die kleinsten noch als Ganzes Wärmebewegung annehmende Molekülcomplexe zu definiren sind, so wird man bezüglich der physikalisch isomeren Körper zu der Vorstellung geführt, dass das Krystallmolekül der stabilen Modification aus der grösseren, das der labilen aus der kleineren Zahl chemischer Grundmoleküle sich zusammensetzt. Dies würde erklären, warum der Schmelzpunkt der labilen Modification stets niedriger liegt als der der stabilen; denn wenn die Krystallmoleküle der letzteren eine grössere Masse besitzen, als die der ersteren, so ist zur Ueberwindung der hierdurch bedingten grösseren Anziehung eine stärkere Wärmebewegung, d. i. eine höhere Temperatur erforderlich. Es erklärt sich ferner, warum die labilen Modificationen sich bei starkem Erhitzen der Substanz bilden. Diese Thatsache wurde von Zincke am Benzophenon, von Tollens an der β-Dibrompropionsäure nachgewiesen. Nach den Vorstellungen der mechanischen Wärmetheorie drückt die mittelst des Thermometers gemessene Temperatur nur den mittleren Wärmebewegungszustand der Moleküle aus; es sind aber stets solche Moleküle vorhanden, deren Geschwindigkeit einer höheren Temperatur, und solche, deren Geschwindigkeit einer niederen Temperatur entspricht. Wird die stabile Modification nur eben bei Schmelzpunktstemperatur geschmolzen, so werden in der Flüssigkeit noch einige der Krystallmoleküle vorhanden sein, welche den festen Körper zusammensetzen, gerade so wie auch im Salmiakdampf bei niederer Temperatur noch Moleküle NH_4Cl vorhanden sind. Beim Erkalten der Schmelze veranlassen dann diese unveränderten Krystallmoleküle eine Krystallisation der stabilen Modification. Wird dagegen die Substanz genügend hoch erhitzt, so werden sich diese Krystallmoleküle vollkommen in kleinere Bruchstücke dissociiren und ist dann bei nachherigem Erkalten Gelegenheit zur Bildung der labilen Modification gegeben. Die Thatsache, dass die labilen Modificationen sich namentlich leicht bei Anwesenheit eines fremden Körpers bilden, erklärt sich dadurch, dass der fremde Körper dem Zustandekommen complicirterer Krystallmoleküle entgegenwirkt.

Obige Theorie fordert, dass das spec. Gewicht der labilen Modification kleiner ist, als das der stabilen und dass die spec. Wärme der labilen Modification grösser ist als die der stabilen. Zur Prüfung dieser Theorie beabsichtige ich bei günstiger Jahreszeit die spec.

[1]) „Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen" 1872, S. 63; auch Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie 6. Aufl. I, 1, S. 293.

Wärme einiger physikalisch isomerer Körper mittelst des von Schüller und Wartha[1]) modificirten Bunsen'schen Eiscalorimeters zu bestimmen.

Giessen, Universitätslaboratorium, d. 16. Mai 1876.

207. Aug. Laubenheimer: Ueber einige Derivate des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Verhalten des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols gegen Natronlauge.

Beim Kochen des in vorstehender Abhandlung näher beschriebenen Nitro-*m*-Chlornitrobenzols mit Natronlauge entsteht neben salpetrigsaurem Natrium als Hauptprodukt der Reaction ein Chlornitrophenol[2]):

$$C_6\,H_3\,Cl\,(NO_2)_2 + NaOH = C_6\,H_3\,Cl\,(NO_2)\,(OH) + Na\,NO_2.$$

Ob hierbei ein directer Austausch zwischen der einen Nitrogruppe und dem Hydroxyl stattfindet, oder ob hierbei eine ähnliche Atomverschiebung eintritt, wie sie v. Richter[3]) bei Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroderivate beobachtete, müssen spätere Versuche lehren[4]).

Kocht man je 10 Grm. Nitro-*m*-Chlornitrobenzol mit 400 CC. wässriger Natronlauge vom spec. Gew. 1.13[5]) am Rückflusskühler etwa 2—3 Stunden lang, so erhält man eine dunkle Lösung, die in dünner Schicht die Farbe des sauren chromsauren Kaliums besitzt. Während des Kochens entwickelt sich etwas Ammoniak. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Chlornitrophenolnatrium zusammen mit einem anderen, weiter unten beschriebenen gelben Körper aus, den man durch Schütteln der von der Mutterlauge getrennten Krystallmasse mit Aether entfernt. Trägt man darauf das Natriumsalz wieder in die Mutterlauge ein und säuert mit Schwefelsäure an, so entwickelt sich reichlich salpetrige Säure und bei nachheriger Destillation mit Wasserdämpfen geht das Phenol über, welches sofort krystallinisch

[1]) Diese Berichte VIII, 1011.

[2]) Vgl. meine erste Notiz: Diese Berichte VIII, 1623.

[3]) Diese Berichte VIII, 1418.

[4]) Diese Frage wird sich leicht entscheiden lassen. Ein vorwiegend aus Orthodinitrobenzol bestehendes, aber auch noch Paradinitrobenzol enthaltendes Präparat löste sich beim Kochen mit Natronlauge theilweise unter Bildung eines Nitrophenols auf. Entsteht hierbei das dem betreffenden Dinitrobenzol entsprechende Nitrophenol, so ist der normale Verlauf der Reaction bewiesen. Ich behalte mir vor, hierüber später zu berichten.

[5]) Die angewandte Natronlauge war frei von salpetriger Säure.

erstarrt. Das überstehende wässrige Destillat enthält Blausäure[1]); die Menge derselben beträgt etwa 1 pCt. des angewandten Nitro-*m*-Chlornitrobenzols. Im Rückstand hinterbleibt ein Harz, welches sich in Natronlauge mit rothbrauner Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder als amorpher, brauner Niederschlag gefällt wird. Die Ausbeute an Chlornitrophenol beträgt etwa 30 pCt. vom angewandten Nitro-*m*-Chlornitrobenzol. Man reinigt es durch Ueberführen in das Natriumsalz, 4 maliges Umkrystallisiren desselben aus Wasser, Zersetzen mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen.

Dieses Chlornitrophenol $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ krystallisirt aus Wasser in feinen, citronengelben Prismen. In Wasser ist es schwer, in Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich. Es riecht dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Nitrophenol ähnlich und sublimirt schon bei niederer Temperatur in feinen, langen, glänzenden Nadeln. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	20.46	20.67
Stickstoff	8.07	8.13.

Es existirt in 2 physikalisch isomeren Modificationen. Vollkommen reines gepulvertes Chlornitrophenol, welches 5 Wochen lang über Chlorcalcium gelegen hatte, schmolz bei 38°.9[2]). Schmilzt man im Capillarrohr etwas von dieser bei 38°.9 schmelzenden Modification, kühlt das Röhrchen darauf mit Wasser ab und erhitzt wieder, so schmilzt die erstarrte Substanz schon bei 32°.7. Als ich dieselben bei diesem Versuche benutzten Röhrchen nach 4 Tagen wieder erhitzte, schmolzen nur einige kleine Partikelchen bei 32°7, die Hauptmenge zeigte dagegen den Schmelzp. 38°.9; es war also die labile Modification wieder in die stabile übergegangen.

Das Natriumsalz $C_6H_3Cl(NO_2)(ONa)$ krystallisirt in reinem Zustande aus Wasser in concentrisch gruppirten, bis zu 4^mm langen, scharlachrothen, glänzenden, flachen Prismen. Das zwischen Papier abgepresste Salz ist wasserfrei. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich schwer, leichter in heissem. Es löst sich auch in Alkohol und krystallisirt daraus in Nädelchen. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.		
Natrium	11.76	11.74	11.73	11.74

Das Kaliumsalz bildet scharlachrothe Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Bariumsalz $(C_6H_3Cl(NO_2)O)_2Ba + H_2O$ bildet feine, glänzende, scharlachrothe Nädelchen. Es ist in Wasser schwer löslich.

---

[1]) Diese Berichte V, 408.

[2]) Es war aus dem viermal umkrystallisirten, reinen Natriumsalz abgeschieden. Das aus der Mutterlauge dieses Salzes abgeschiedene Chlornitrophenol besass genau denselben Schmelzpunkt.

Der Krystallwassergehalt konnte nicht durch Erhitzen im Luftbade (140°) bestimmt werden, da dabei auch Phenol entwich. Er wurde aus dem Ergebniss der Bariumbestimmung berechnet:

	Berechnet.	Gefunden.	
Barium	27.40	27.33	27.41.

Das Salz $(C_6 H_3 Cl(NO_2)O)_2 Ba + 2H_2O$ würde dagegen 26.44 pCt. Ba enthalten.

Das Calciumsalz krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in canariengelben, concentrisch gruppirten Nädelchen. Es ist in Wasser schwer löslich.

Das Bleisalz ist ein in Wasser sehr schwer löslicher, aus kleinen Nädelchen bestehender, orangegelber Niederschlag.

Das Silbersalz $C_6 H_3 Cl(NO_2)(OAg)$ bildet sehr kleine, zinnoberrothe Nädelchen. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Reiben wird es stark elektrisch.

	Berechnet.	Gefunden.
Silber	38.50	38.68.

Es wurde schon oben ein Körper erwähnt, der sich beim Kochen von Nitro-*m*-Chlornitrobenzol mit Natronlauge neben Chlornitrophenol bildet. Er scheidet sich beim Erkalten mit dem Natriumsalz aus und lässt sich von diesem durch Aether trennen. Durch Umkrystallisiren des beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstandes aus Wasser erhält man ihn in kleinen, concentrisch gruppirten, gelben, glänzenden zarten flachen Nadeln, die einen ins Grüne spielenden Reflex besitzen. Die zwischen Papier gepresste Masse sieht wie Goldblatt aus. Er schmilzt bei 120°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und lässt sich leicht sublimiren. Er schmilzt nicht unter kochendem Wasser und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. In kaltem Wasser löst er sich ziemlich schwer, leichter in heissem, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die gelbe wässerige Lösung reagirt neutral verändert sich nicht beim Kochen und färbt die Haut nicht. In kalter Schwefelsäure löst sich der Körper mit mahagonibrauner Farbe; diese Lösung erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen nicht und giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag von unveränderter Substanz. Leider erhielt ich von diesem Körper zu wenig, um eine vollständige Analyse damit ausführen zu können. Einer Chlorbestimmung nach, welche allerdings nur mit einer sehr geringen Menge ausgeführt wurde (0.0620 Grm. Substanz gaben genau so viel Chlorsilber), enthält er 24.7 pCt. Chlor. Er scheint danach Monochlorchinon $C_6 H_3 ClO_2$ zu sein, für welches sich 24.8 pCt. Chlor berechnet. Allerding stimmen die Eigenschaften desselben in wesentlichen Punkten nicht mit denen überein, welche Städeler[1]) dem Monochlorchinon zuschreibt;

[1]) Ann. Chem. Pharm. 66, 241.

allein es ist darauf wenig Werth zu legen, da es sehr zweifelhaft ist, ob Städeler überhaupt Monochlorchinon unter Händen gehabt hat. Beim Kochen des oben erwähnten Chlornitrophenols mit überschüssiger Natronlauge bildet sich der Körper nicht. Da das bei diesen Versuchen angewandte Nitro-*m*-Chlornitrobenzol wohl noch kleine Mengen des in vorstehender Abhandlung erwähnten öligen Körpers enthielt, so ist es nicht unmöglich, dass das muthmaassliche Monochlorchinon aus diesem Oel entstand. Jedenfalls werde ich diesen Körper noch in grösserer Menge darstellen und weiter untersuchen.

2) Verhalten des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols gegen Anilin.

Das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol reagirt mit Anilin schon in der Kälte, wobei zunächst Chlornitrodiphenylamin und salpetrigsaures Anilin entsteht[1]):

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_3Cl(NO_2) \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>NH + C_6H_5.NH_2, NO_2H.$$

Das gebildete salpetrigsaure Anilin wirkt dann auf ein weiteres Molekül Anilin unter Bildung von Diazoamidobenzol[2]) ein:

$$C_6H_5.NH_2, NO_2H + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5 - N_2 - NH(C_6H_5) + 2H_2O$$

und letzteres geht darauf unter molekularer Umlagerung bei nachheriger Behandlung des Produktes mit Salzsäure in Amidoazobenzol $C_6H_5 - N_2 - C_6H_4(NH_2)$[3]) über.

Uebergiesst man 57 Grm. Nitro-*m*-Chlornitrobenzol (1 Mol.) mit 80 Grm. Anilin (3 Mol.), so färbt sich das Anilin sofort roth; nach einigen Stunden ist alles gelöst, es scheiden sich Wassertropfen aus und nach etwa 4 Tagen erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei, der nach 14 Tagen fast vollständig hart geworden ist. Das Produkt wird mit etwas Alkohol zerrieben (von Wasser wird es schwierig benetzt) und darauf einmal mit kalter verdünnter Salzsäure ausgezogen. Dieser erste Auszug entwickelt in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen unter Abscheidung dunkler Produkte Stickstoff. Er enthält neben salzsaurem Amidoazobenzol Anilin und nach einiger Zeit auch Phenol. Der bei einmaliger Behandlung mit verdünnter Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand ist ein Gemenge von Chlornitrodiphenylamin und salzsaurem Amidoazobenzol. Man kocht denselben mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus, wobei das Chlornitrodiphenylamin ungelöst bleibt, während das salzsaure Amidoazobenzol in Lösung

[1]) Austen erwähnt im letzten Hefte dieser Berichte S. 622 ein ähnliches Verhalten des Dinitroparadibrombenzols gegen Ammoniak.

[2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 257; Jahresber. f. 1862, 338.

[3]) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 689; Jahresber. f. 1866, 467.

geht und beim Erkalten der rothen filtrirten Flüssigkeit in kleinen, stahlblau glänzenden Nädelchen auskrystallisirt. Ein Theil des letzteren wurde in das Platindoppelsalz

$$(C_6 H_5 \cdots N_2 \cdots C_6 H_4 . N H_2, H Cl)_2, Pt Cl_4$$

übergeführt, welches beim Glühen 24.0 pCt. Platin hinterliess (ber. 24.4 pCt.).

Das vom salzsauren Amidoazobenzol befreite Chlornitrodiphenylamin ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein. Die Analyse ergab:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	57.94	57.80	—	—	—
H_9	9	3.62	3.16	—	—	—
Cl	35.5	14.28	—	14.31	14.40	—
N_3	28	11.26	—	—	—	11.48
O_2	32	12.90	—	—	—	—
	248.5					

Es krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden alizarinrothen Nadeln. Schmelzp. 108.5° (nicht corr.). Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heissem. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich; in der Kälte jedoch ziemlich schwer. In Wasser ist es unlöslich. Mit Säuren verbindet es sich nicht.

Löst man eine Spur Chlornitrodiphenylamin in käuflicher salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure und fügt darauf etwas Wasser zu, so erhält man eine prachtvoll rothviolett gefärbte Flüssigkeit. Es zeigt sich also hier eine ähnliche Farbenerscheinung, wie beim Diphenylamin[1]) und wird dieselbe veranlasst durch einen dem Diphenylnitrosamin von Witt[2]) analogen Körper. Uebergiesst man Chlornitrodiphenylamin mit soviel Eisessig, dass ein dünner Brei entsteht, trägt darauf salpetrigsaures Kalium ein, bis alles gelöst und die Flüssigkeit gelb geworden ist, und giesst darauf in Wasser, so erhält man einen beim Umrühren sich rasch absetzenden gelblichen Niederschlag von Chlornitrodiphenylnitrosamin

$$\begin{matrix} C_6 H_3 Cl (N O_2) \\ C_6 H_5 \end{matrix} \Big\rangle N(NO).$$

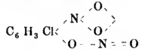
Die Ausbeute ist vortrefflich. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, leichter in Benzol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in gelben sechsseitigen Blättchen, aus Benzol in flachen Nadeln. Schmelzpunkt 110.5° (nicht corr.). Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	15.12	15.29.

[1]) Diese Berichte V, 284.
[2]) Diese Berichte VIII, 855.

3) Verhalten des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols gegen Zinn und Salzsäure.

Da der in Obigem als Nitro-*m*-Chlornitrobenzol bezeichnete Körper mit Natronlauge und Anilin wie ein Salpetrigsäureäther



reagirt, so war es von Interesse, sein Verhalten gegen Zinn und Salzsäure kennen zu lernen. War der Körper ein Salpetrigsäureäther, so musste bei dieser Reaction Chloramidophenol $C_6H_3Cl(NH_2)(OH)$ gebildet werden, war er jedoch ein wahres Dinitroderivat, so musste Chlorphenylendiamin $C_6H_3Cl(NH_2)_2$ entstehen.

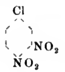
Da das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol beim Kochen mit Zinn und Salzsäure heftig reagirt, wurde es mit concentrirter Salzsäure übergossen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Zinn nach und nach eingetragen, bis die Anfangs grünschwarz gewordene Flüssigkeit wieder hell geworden war. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde die mit Aetznatron übersättigte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Abdestilliren ein Oel, das beim Erkalten sofort erstarrte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man die Base vollkommen rein. Wie die Stickstoffbestimmung zeigte war sie Chlorphenylendiamin:

	Berechnet.	Gefunden.	
Stickstoff	19.65	19.71	19.99.

Das Chlorphenylendiamin krystallisirt aus Wasser in rautenförmigen kleinen farblosen Blättchen, schmilzt bei 72°, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Die concentrirte wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der unter Rothfärbung der Flüssigkeit im Sonnenlicht rasch dunkelt; beim Kochen erhält man sofort unter Abscheidung von Silber eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit. Die wässrige Lösung der Base giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Kupfervitriol einen aus hellblauvioletten Nädelchen bestehenden Niederschlag. Diese Metallverbindungen lösen sich sofort auf Zusatz einer Säure. Die Salze des Chlorphenylendiamins sind in Wasser leicht löslich; sie färben sich an der Luft roth. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit und ein amorpher dunkel braunrother Niederschlag.

Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols zu gewinnen, habe ich versucht durch Behandlung des Chlorphenylendiamins mit Natriumamalgam das diesem zu Grunde

liegende Phenylendiamin darzustellen. Es ist jedoch die Einwirkung des Natriumamalgams eine sehr träge und habe ich mein Ziel noch nicht erreichen können. Bedenkt man, dass das Orthophenylendiamin gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten zeigt wie das Chlorphenylendiamin, dass das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol durch Nitriren von Metachlornitrobenzol dargestellt wurde, dass ferner ein unverkennbares Bestreben zur Bildung von 1, 3, 4 Derivaten[1]) vorhanden ist, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass dem Nitro-*m*-Chlornitrobenzol die Formel:



zukommt.

Das Nitrometachlornitrobenzol reagirt auch mit anderen aromatischen Aminen, mit Aminen der Fettreihe und Amiden (Harnstoff). Uebergiesst man es mit Isocyansäureäther (aus cyansaurem Kalium und äthylschwefelsaurem Natrium) in der Kälte, so erstarrt das Gemisch nach kurzer Zeit zu einer aus glänzenden gelben Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Ich setze die Untersuchung dieser Körper fort.

Giessen, Universitätslaboratorium, den 16. Mai 1876.

208. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Metanitrobenzanilid aus Benzanilid. Von L. Mears.

Es ist früher im hiesigen Laboratorium nachgewiesen worden, dass bei der Nitrirung von Benzanilid Para- und Orthonitrobenzanilid entstehen, es hat sich jetzt gezeigt, dass neben diesen Verbindungen auch das Metanitrobenzanilid sich bildet.

Zieht man das nitrirte, trockne Benzanilid anhaltend mit kaltem Chloroform aus, oder erwärmt man es mit demselben, so löst das Chloroform das Ortho- und Metanitrobenzanilid auf, während das Paranitrobenzanilid zurückbleibt. Wird die Lösung der Anilide in Chloroform dann eingetrocknet und der Rückstand mit kochendem Alkohol aufgenommen, so krystallisiren aus diesem zunächst die gelben breiten Nadelfächer des Metanitrobenzanilids, welches umkrystallisirt den unveränderlichen Schmelzpunkt von 144° zeigt. Dies Anilid ist

[1]) Wroblevsky: diese Berichte VII, 1060.

in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, während die Orthoverbindung in letzterem leicht löslich ist. In Chloroform sind beide Verbindungen fast gleich löslich. Natronlauge spaltet aus dieser Verbindung das bei 108° schmelzende Metanitroanilin ab.

Die Metaverbindung scheint vielleicht nur bei Anwendung von sehr starker Salpetersäure zu entstehen.

2) Orthonitracetanilid aus Acetanilid. Von W. Grethen.

Wird Acetanilid nitrirt, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser aus der verdünnten Salpetersäure fast nur das bei 208° schmelzende Paranitracetanilid ab, während in der wässerigen Säure das Orthonitracetanilid gelöst bleibt.

Schüttelt man die verdünnte Salpetersäure mit Chloroform gut durch, so wird das Orthonitracetanilid von demselben aufgenommen.

Wird das Orthonitracetanilid, nach Vertreibung des Chloroforms, aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, so erhält man es in gelben Blättern, die bei 78° schmelzen. Mit starker Salzsäure bei 140° kann man aus diesem Acetanilid das Orthonitranilin (Schmelzpunkt 71°) am besten abscheiden.

3) Metaamidobenzanilid. Von Sennewald.

Bei der Nitrirung des Benzanilids entsteht, wie Hr. Mears gezeigt hat, auch Metanitrobenzanilid neben der Para- und Orthoverbindung. Das so erhaltene Metanitrobenzanilid giebt amidirt das bei 250° (?) schmelzende Metaamidobenzanilid $C_6H_4 . N\overset{1}{H}_2 . (NH . COC_6H_5)^{m}$. Es ist fast unlöslich in kaltem Chloroform und lässt sich daher durch dasselbe vom Paramidobenzanilid trennen, welches in demselben leicht löslich ist. Es bildet farblose rhomb. Prismen.

1) Das salzsaure Salz $C_6H_4N\overset{1}{H}_2 . (NH . COC_6H_5)^{m} . H . Cl$ bildet farblose, lange Nadeln, die leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und wässeriger Salzsäure löslich sind. Das Salz giebt leicht Salzsäure ab.

2) Das Sulfat $C_6H_4N\overset{1}{H}_2(NH . COC_6H_5)^{m} H_2O_2SO_2$ bildet lange, farblose Nadeln und ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

3) Das Nitrat $C_6H_4N\overset{1}{H}_2(NHCOC_6H_5)^{m} H.ONO_2$ bildet lange, farblose in Wasser leicht lösliche Nadeln.

4) Zur Kenntniss des Anhydrobenzoyldiamidobenzols. Von Sennewald.

I. Das früher von Hübner und seinen Schülern untersuchte Anhydrobenzoyldiamidobenzol muss nach diesen Untersuchungen noch eine Imidgruppe (NH) enthalten, also noch ein durch Kohlenwasser-

stoffe vertretbares Wasserstoffatom. Um das Vorhandensein dieses vertretbaren Wasserstoffatoms nachzuweisen, wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst wurde für das Wasserstoffatom eine Kohlenwasserstoffgruppe mit hohem Atomgewicht ($C_5 H_{11}$) eingeführt, um den durch die Analyse, bei Einfügung einer Kohlenwasserstoffgruppe, nachweisbaren Unterschied in der Zusammensetzung der ursprünglichen und der aus ihr abgeleiteten Verbindung, bei diesen Basen mit bereits sehr hohem Atomgewicht, möglichst gross zu machen.

Wird Anhydrobenzoyldiamidobenzol mit überschüssigem Jodamyl, aus dem gewöhnlichen Amylalkohol, drei Stunden lang auf 180° in einer Röhre erhitzt, dann der theilweise feste Röhreninhalt mit Alkohol aus der Röhre gelöst, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, so lässt das Wasser eine dunkele in Blättern krystallisirende Verbindung zurück, die noch untersucht werden soll, und löst die Jodwasserstoffverbindung der amylirten Base auf. Mit Binatriumcarbonat fällt die Base aus der Jodwasserstoffverbindung als dicker, weisser Niederschlag aus. Aus Alkohol krystallisirt die Base $C_6 H_4 NC . C_6 H_5 . NC_5 H_{11}$ in mikroskopischen rhombischen Tafeln, die bei 270° schmelzen.

1) Jodwasserstoffverbindung $C_6 H_4 NC . C_6 H_5 . NC_5 H_{11} . H . J$ lange, hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln, von ungemein bitterem Geschmack.

2) Chlorwasserstoffverbindung

$$C_6 H_4 NC . C_6 H_5 . NC_5 H_{11} . H . Cl .$$

lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

3) Sulfat $C_6 H_4 NC . C_6 H_5 . NC_5 H_{11} . H_2 . O_2 SO_2$ lange, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

4) Nitrat $C_6 H_4 . NC . C_6 H_5 . NC_5 H_{11} . H . ONO_2$ farblose, leicht in Wasser lösliche Nadeln.

II. Aethylanhydrobenzoyldiamidobenzol

$$C_6 H_4 NCC_6 H_5 . NC_2 H_5 .$$

Die Base wurde wie die amylirte Verbindung dargestellt, sie ist in Wasser ziemlich löslich und entsteht ebenfalls neben einer zweiten Verbindung.

1) Chlorwasserstoffverbindung $C_6 H_4 NC . C_6 H_5 . NC_2 H_5 . HCl$ lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

2) Basisches Sulfat $(C_6 H_4 NC . C_6 H_5 . NC_2 H_5)_2 H_2 . O_2 . SO_2$ farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

5) **Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Jodcyan auf Amide.** Von H. **Hübner** und F. **Frerichs.**

In der Absicht den Kohlenstoff unmittelbar für Wasserstoff zunächst in Amidogruppen einzuführen, untersuchten wir die Umsetzung

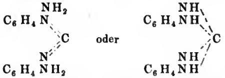
von Jodcyan mit Diamidobenzolen, da die vorliegenden Versuche über die Einwirkung von Jodcyan auf Monamidobenzol (Anilin) nicht den beabsichtigten Verlauf in der angedeuteten Richtung versprachen.

Lässt man Jodcyan auf Ortho- oder Paradiamidobenzol einwirken, so scheidet sich, abgesehen von nicht bedeutenden Nebenumsetznngen, hauptsächlich Jodammonium ab und der Kohlenstoff der Cyangruppe tritt für Wasserstoff ein.

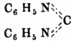
Die so gebildeten Verbindungen könnten als Amidocarbodiphenylimide aufgefasst werden, da sie aber von dem Carbodiphenylimid (Weith, diese Ber. VII, 11) sehr verschiedene Eigenschaften zeigen, so gewinnen andere Auffassungen an Wahrscheinlichkeit.

Ist der Kohlenstoff in den betreffenden Verbindungen für den Wasserstoff der Amidogruppe eingetreten, so kann man mit Berücksichtigung der analytischen Werthe hauptsächlich nur zwischen folgenden Formeln für diese Verbindungen wählen.

I. II.



Unsere Versuche geben noch keine Entscheidung für die eine oder andere Formel. Da die Orthobase zweisäurig ist, so könnte dieser Umstand für die erste Formel mit den zwei Amidogruppen sprechen, wenn nicht das Carbodiphenylimid



einsäurig wäre, demnach die erste Formel einer dreisäurigen Base entsprechen sollte.

Die Umsetznng ist folgende:

$$\begin{matrix} C_6H_4(NH_2)_2 \\ C_6H_4(NH_2)_2 \end{matrix} + CNJ = NH_4J + C_{13}H_{12}N_4.$$

Dieser Umsetzung entsprechend kann man die Bildung des Cyanamids in folgender Art:

$$\begin{matrix} NH\,H_2 \\ NH\,H_2 \end{matrix} + C\,NJ = NH_4J + (NH)_2C$$

$$\text{statt: } NH_2\,H + CN\,J = NH_2CN + HJ$$

auffassen nnd gelangt so ohne eine Umlagerung annehmen zu müssen zu der Formel, die man jetzt vielfach für die des gewöhnlichen Cyanamids hält.

Man hat demnach folgende Umsetznngen von $CN\overline{R}$ mit ammoniakartigen Verbindungen:

1) $CNJ + NH_2H = CN.NH_2.H.J$ (?),

2) $$CN\,J + \begin{matrix} NH_2\,H \\ NH_2\,H \end{matrix} = C.NH.(NH_2)_2\,HJ$$

[Die Bildung dieser Verbindung kann der Entstehung von $C(NH)_2$ immer vorausgehen und die letztere Verbindung durch den Austritt von Jodammon bewirkt werden.]

3) $$C\,NJ + \begin{matrix} NH\,H_2 \\ NH\,H_2 \end{matrix} = C(NH)_2 + NH_4J.$$

Reibt man Jodcyan und Orthodiamidobenzol (Schmelzpunkt 102°), beide in ganz trocknem Zustande zusammen, so erwärmt sich die Masse und erweicht, giebt Jod etwas Cyanwasserstoff ab und erstarrt dann wieder. Die so entstandene dunkele Masse ist in Wasser theilweise, in Alkohol fast ganz löslich, entwickelt mit Alkalilauge Ammoniak und hinterlässt mit Alkalien gewaschen eine krystallisirbare gelbe Base.

Die in Alkohol sehr lösliche Base scheidet sich auf Wasserzusatz zum Alkohol in langen Nadeln aus, welche die Farbe des gefällten Goldes haben. Werden diese Nadeln verflüchtigt, so verdichten sie sich in rothen, dem Alizarin in der Farbe täuschend ähnlichen Nadeln, die in Säuren gelöst und mit Alkalien gefällt wieder goldgelb erscheinen. Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel $C_{13}H_{12}N_4$. — Folgende Salze derselben wurden untersucht.

1) Sulfat $C_{13}H_{12}N_4.H_2O_2SO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Die Base giebt mit Schwefelsäure eine tiefblaue Lösung, aus der sich kleine gut ausgebildete dunkelblaue Octaëder absetzen, die sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen.

2) a. $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Dies Salz scheidet sich aus starker, wässeriger Salzsäure in violetten Blättchen ab, die schon über Schwefelsäure Salzsäure abgeben.

b. $C_{13}H_{12}N_4HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Diese Verbindung bildet sich mit verdünnter Salzsäure. Sie ist viel schwerer löslich als das Salz mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff und bildet kleine, glänzende, schwarzblaue Nadeln, die bei 130° unzersetzt getrocknet werden können.

3) $C_{13}H_{12}N_2(H.ONO_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Die Base und dünne Salpetersäure bilden gut ausgebildete, glänzende, kleine, schwarzblaue Nadeln. Das Salz giebt bei 100° nicht Wasser ab und wird bei 120—130° zerlegt.

Die Base giebt mit überschüssigem Jodäthyl eine sehr dunkele, wie es scheint krystallisirte Masse, die bisher aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden konnte.

Mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° erhitzt giebt die Base eine schwarze Masse, die sich in mässig starker Schwefelsäure mit schön violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet Wasser die monobenzoylirte Base $C_{13}H_{11}N_4 . (C_6H_5CO)$ in kleinen gelben Nadeln ab. Mit Säuren scheint diese Base Salze zu geben, die durch Wasser zerlegt werden.

Jodcyan und Paradiamidobenzol geben, in gleicher Weise wie die Orthoverbindung und Jodcyan, eine in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirende Base, die sich nach dem Verflüchtigen in kleinen gelben Nadeln verdichtet.

Wir beabsichtigen diese Umsetzungen der Cyangruppe auch unter anderen Verhältnissen zu untersuchen.

209. A. Steiner: Untersuchungen über die Constitution der Fulminate.

(IV. Fortsetzung.)

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Zersetzung des Quecksilberfulminats durch Schwefelwasserstoff.

Der heurige Winter bot mir reichliche Gelegenheit, den aus Quecksilberfulminat mittelst trockenem Schwefelwasserstoff gewonnenen Körper[1]), dessen Untersuchung seiner leichten Zersetzlichkeit wegen bei Sommertemperatur nicht gut ausführbar war, in reichlicher Menge zu gewinnen und zu studiren.

Ueber seine Reindarstellung will ich noch erwähnen, dass der vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Aether, der einen Theil des Körpers gelöst enthält, nach seinem Verdampfen ausser dem neuen Körper noch eine wässerige Lösung von Sulfocyanammonium und Oxalsäure zurücklässt, in der freier Schwefel schwimmt. Lässt man diese Lösung einige Zeit stehen, so krystallisirt Oxalsäure in langen Krystallen aus. Um nun den Körper aus dieser Lösung vom Schwefel frei zu gewinnen, wird mit Wasser zusammengespült, wobei sich dasselbe milchig trübt. Das Wasser wird mit dem darin schwimmenden Schwefel abgegossen und diese Manipulation so oft wiederholt, bis das Wasser vollkommen klar bleibt. Der Körper wird sodann auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, als das ablaufende Wasser noch Rhodanreaction zeigt. Doch ist die erste Portion des Körpers,

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1177.

die man aus der Aetherlösung, unter der das Fulminat zerlegt wurde, gewinnt, nie so rein, und giebt bei der Analyse immer etwas mehr Schwefel, als die späteren mittelst frischem Aether aus dem Quecksilbersulfid gezogenen Mengen, die auch eine viel weissere Farbe besitzen.

Der Körper bildet, unter dem Mikroskope betrachtet, schöne Säulchen, die in Wasser vollkommen unlöslich sind. Aether und Alkohol lösen den Körper ziemlich gut, doch darf man denselben aus der Lösung nur durch freiwilliges Verdampfen des Lösungsmittels gewinnen, da derselbe noch unter dem Siedepunkte des Aethers Zersetzung erleidet. Noch unter 100^0 verpufft der Körper unter Zurücklassen von Schwefel.

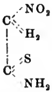
Zahlreiche Analysen, von denen ich nur eine anführen will, geben ihm die Formel $C_2 H_4 N_2 O_2 S$. Diese Formel verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	20.0	20.05
H	3.3	3.6
S	26.66	26.51
N	23.33	23.8

Der Körper ist demnach nichts anderes als Knallsäure, der sich ein Molekül Schwefelwasserstoff addirt hat:

$$C_2 H_2 N_2 O_2 + H_2 S = C_2 H_4 N_2 O_2 S.$$

Seine Constitution, wie ich später zeigen werde, kann keine andere sein als:



d. h. ein Sulfoharnstoffderivat.

Die durch diese Formel ausgedrückte Zusammensetzung des Körpers ist ausserdem durch seine Zersetzungsprodukte controllirt und bestätigt worden. Der Körper, mit Wasser sehr langsam erwärmt, wird sofort zu Rhodanammonium und Kohlensäure zersetzt. Bei schnellem Erwärmen ist die Zersetzung so plötzlich, dass ein Theil des Schwefels abgeschieden wird. Mit wässerigem Ammoniak übergossen entsteht unter starkem Aufbrausen Rhodanammonium. Die Menge des durch die Zersetzung des Körpers mittelst Wasser erhaltenen Rhodanammoniums ist quantitativ. Dasselbe wurde nach dem Eindampfen beinahe zur Trockene als Silbersalz gefällt und gewogen. Unter zahlreichen Bestimmungen erhielt ich z. B. aus 0.2735 Grm. Substanz mit Wasser, dem zwei Tropfen Ammoniak zugesetzt wurden (die Zersetzung ist dann glatter und leichter) 0.3784 Grm. Sulfocyan-

silber, entsprechend 62.8 pCt Sulfocyanammonium. Die Theorie verlangt 63.3 pCt.

Wie oben gesagt, enthält die ätherische Lösung ausser dem neuen Körper noch Sulfocyanammonium, freie Oxalsäure und freien Schwefel gelöst. Diese Körper wurden rein dargestellt und durch die Analyse identificirt. Es war nun die Frage, ob diese Körper als Nebenprodukte aus dem Quecksilberfulminat, oder durch weitere Zersetzung des gebildeten Salzsäurederivates entstanden sind. Zur Entscheidung wurde der neue Körper in ätherischer Lösung durch längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt; schon nach kurzer Zeit konnte man Rhodanammonium nachweisen, und nach Verlauf von mehreren Stunden enthielt die Lösung neben Rhodanammonium Oxalsäure und freien Schwefel, wodurch dargethan ist, dass der Körper unter weiterer Assimilation von Schwefelwasserstoff zu Rhodanammonium, Oxalsäure und Schwefel, nach der Gleichung

$$2(C_2H_4N_2O_2S) + H_2S = 2CN_2H_4S + C_2H_2O_4 + S$$

zerfällt.

Durch Reduction der Nitrogruppe etwa entstandene Amine konnten nicht gefunden werden.

Dass der Körper die Nitrogruppe enthält, zeigt die Reaction mittelst Chlorkalk, mit dem der Körper erwärmt Chlorpikrin entwickelt.

2. Eine neue Bildung der Fulminursäure, und über das Nitroacetonitril.

Um über die chemische Natur der dem Quecksilberfulminat zu Grunde liegenden Knallsäure in jeder Beziehung ein vollständiges Bild zu erhalten, war es nothwendig, auch die Bildung und Constitution der von Liebig und Schischkoff aus Quecksilberfulminat mittelst Chloralkalien gewonnenen eigenthümlichen Säure, der Fulminursäure, in's Klare zu stellen.

In diesen Berichten (VIII, 518) habe ich nachgewiesen, dass das Quecksilberfulminat durch wässriges Ammoniak in Harnstoff und Guanidin zerlegt wird. Merkwürdig und vollkommen abweichend ist die Wirkung des alkoholischen Ammoniaks auf diesen Körper. Derselbe bei 80° mit in Alkohol gelöstem Ammoniak in geschlossenem Gefäss digerirt giebt keine Spur Harnstoff noch Guanidin, sondern neben kohlensaurem Ammoniak und Spuren einer in der alkoholischen Lösung enthaltenen Nitroverbindung nur Fulminursäure als basische Quecksilberverbindung, die aus dem Quecksilberoxydniederschlage mittelst heissem Wasser, noch mit einem Cyan und Ammoniak enthaltenden Körper ausgezogen werden kann. Die eingedampfte Lösung lässt einen Körper von krystallinischem und zugleich käsigen Aussehen zurück, der sich nach öfterem Auflösen und Eindampfen

in schwerlösliches, basisches Quecksilberfulminurat zersetzt, das durch die Analyse als solches festgestellt wurde. Bei der Analyse gab der käsige Körper keine constanten Zahlen. Er entwickelt mit Säuren Blausäure. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt giebt er Quecksilbersulfid, Ammoniumfulminurat und Blausäure; mit Salmiaklösung gekocht Ammoniumfulminurat und Quecksilberchlorid.

Diese Umsetzungen geben einen sichern Fingerzeig, dass der Körper eine Doppelverbindung, bestehend aus basischem Quecksilberfulminurat und einem aus Cyan und Ammoniak zusammengesetzten Körper ist.

Da die Zerlegung des Quecksilberfulminates zu Harnstoff und Guanidin im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_2 Hg N_2 O_2 + 3 NH_3 = Hg O + CO(NH_2)_2 + CH_5 N_3$$

vor sich geht, der Mitwirkung des Wassers also nicht bedarf, ist es schwer einzusehen, warum gerade in alkoholischer Ammoniaklösung bei Abwesenheit von Wasser ein Körper (kohlensaures Ammoniak) entsteht, zu dessen Bildung im gegebenen Falle Wasser unbedingt nothwendig ist. Jedenfalls muss Alkohol dem Zerfallen des Quecksilberfulminates hinderlich sein, was die Ursache zur Bildung eines Fulminurats sein mag.

Hiermit ist aber gezeigt, dass die Bildung eines Fulminurates nicht gerade von der Einwirkung der Chloralkalien auf Fulminat abhängt.

Um der Constitution der Fulminursäure näher zu kommen, wurde, da ich mir dieselbe aus der Knallsäure durch Wasseraufnahme, gerade wie den Körper $C_2 H_4 N_2 O_2 S$ aus Knallsäure und Schwefelwasserstoff entstanden dachte, demnach als ein Harnstoffderivat ansah, versucht, den Harnstoffrest $C \begin{smallmatrix} O \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ in Form von Kohlensäure und Ammoniak abzuspalten; dies suchte ich am einfachsten durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu erreichen. Die Zersetzung erfolgt bei 150°. Man erhält eine gelblichrothe Lösung, in der ausser Ammoniumcarbonat nur flockige, amorphe, in kaltem Wasser schwer, in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösliche Körper vorhanden sind, die zur Untersuchung nicht einladen. Verdünnte Salzsäure giebt nicht bessere Resultate.

Ein hierzu geeignetes Reagens fand sich jedoch in der englischen concentrirten Schwefelsäure. Uebergiesst man fein zerriebenes Ammoniumfulminurat in kleinen Portionen mit dem 5—6fachen Gewicht englischer Schwefelsäure, so erwärmt sich die Masse lebhaft, und Kohlensäureentwicklung beginnt. Lässt man nach Vertheilung der Masse stehen, ohne durch Umschwenken zu mischen, oder erwärmt

man etwas unvorsichtig, so wird die Kohlensäureentwicklung so heftig, dass die Masse stark anfschäumt, und mit der CO_2 entweicht ein Nase und Augen heftig angreifender Körper, der, wenn die Reaction in einem zweckmässigen Apparate vorgenommen wird, als ölige Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren, erhalten werden kann.

Der Körper ist farblos, durchsichtig und bildet centimeterlange Krystalle, die sich leicht verflüchtigen, etwas über 40° schmelzen und nur bei viel niederer Temperatur wieder erstarren. Er löst sich sehr leicht in Aether und in Alkohol, in Wasser bildet er ölige, untersinkende Tropfen. Am Platinblech entzündet er sich leicht und verbrennt mit einer ungemein hell leuchtenden Flamme, die viel Aehnlichkeit mit Magnesiumlicht hat.

Der Körper ist Nitroacetonitril und konnte ich ihn bis jetzt, da ich noch nicht grössere Mengen gewonnen habe, nicht genau studiren, doch habe ich einen isomeren oder polymeren Körper, der sich durch längere Einwirkung der Schwefelsäure auf denselben bildet, näher untersucht.

Wird nämlich die Wirkung der Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat durch Umschwenken und Kühlen des Gefässes gemässigt, und nur zeitweise und mässig durch Erwärmen die Entwickelung der CO_2 begünstigt, so tritt schliesslich ein Zeitpunkt ein, in dem die klare und durchsichtige Lösung selbst bei stärkerem Erwärmen keine Gasblasen mehr entwickelt. Lässt man abkühlen und verdünnt hierauf mit viel Wasser, so fällt ein weisser, krystallinischer Körper in ziemlicher Menge aus. Der Körper wird abfiltrirt, gewaschen und schliesslich aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das schwefelsaure Filtrat enthält viel Ammoniak. Der Körper ist, wie seine Analyse beweist, ebenfalls Nitroacetonitril. Die Formel $C_2 H_2 N_2 O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	28.02	27.9
H	2.44	2.3
N	32.4	32.6.

Der Körper ist in kaltem Wasser, Aether und Alkohol vollkommen unlöslich, löst sich jedoch in heissem Wasser sowie auch in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, selbst in rauchender unverändert, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Die wässrige Lösung röthet blaues Lakmus. Am Platinblech schmilzt er anfangs und verpufft darauf; im Röhrchen schmilzt er bei 216° unter Zersetzung.

Aus seiner wässrigen Lösung fällt von den Quecksilberoxydsalzen nur das salpetersaure Salz einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag, der besonders beim Erwärmen schnell schwarz wird.

Die Quecksilberverbindung enthält bei 100° getrocknet 53.31 pCt. Hg. Die Formel $(C_2 HN_2 O_2)_2 Hg$ verlangt 54.05 pCt. Hg. Es ist demnach nur ein Atom Wasserstoff, wie dies bei den V. Meyer'schen Nitrofettkörpern der Fall ist, durch Metall vertretbar, und demnach ist der Körper mit Knallsäure nicht identisch.

Die Quecksilberverbindung ist in heissem Wasser schwer löslich und verpufft am Platinblech.

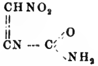
Mit Barythydrat gekocht, wird das Nitroacetonitril unter lebhafter Ammoniakentwicklung zersetzt, zugleich entsteht $Ba CO_3$; auch ist Cyangeruch wahrnehmbar. Der überschüssige Baryt wurde mit CO_2 entfernt und die Lösung eingedampft. Es wurde ein sehr schön krystallisirendes, wasserfreies Barytsalz erhalten, das 32.3 pCt. Ba enthält. Das Silbersalz (aus Barytsalz mit Silbernitrat) giebt 51.8 pCt. Ag. Aus letzteren lässt sich mittelst Schwefelwasserstoff ein saurer Körper gewinnen, der, eingedampft, ähnlich der Fulminursäure amorph erstarrt, in Wasser, Aether und Alkohol löslich ist und am Platinblech verpufft. Die Natur dieses Körpers bin ich soeben im Begriffe festzustellen.

Mit Zinn und Salzsäure wird Nitroacetonitril schnell reducirt, aus dem entzinnten und salmiakhaltigen Rückstand lässt sich mit Alkohol ein syrupartiger Körper gewinnen, der, mit der Isocyanreaction geprüft, starken Carbylamingeruch entwickelt, demnach ein primäres Amin enthält.

Die Entstehung von Nitroacetonitril, CO_2 und NH_3 aus Fulminursäure, ferner die Bildung von Dibromnitroacetonitril, CO_2 und NH_3 aus demselben Körper mittelst Brom, sowie ihre Aehnlichkeit in vieler Beziehung mit den Amiden zeigt, dass der Fulminursäure nur eine der beiden Formeln:



oder



zukommen kann. Sie ist ein Harnstoffderivat wie der Körper aus Quecksilberfulminat und Schwefelwasserstoff, mit dem Unterschiede, dass sie an Stelle eines Wasserstoffs, Cyan enthält.

3. Constitution der Körper von der Formel $C_6 H_{11} N_9 O_3$ und $C_7 H_{13} N_{11} O_3$.

Beim Studium der Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Quecksilberfulminat [1]) hatte ich, neben Harnstoff und Guanidin, Nitro-

[1]) Diese Berichte VIII, 520.

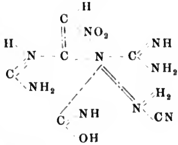
körper von sehr complicirter Zusammensetzung, doch mit ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit begabt, erhalten, deren Zusammensetzung festgestellt und die Salze untersucht worden, ihre rationelle Zusammensetzung jedoch unerforscht blieb.

Seitdem ich erfahren, dass Quecksilberfulminat mit alkoholischem Ammoniak nur Fulminursäure gibt, lag der Gedanke nahe, anzunehmen, dass diese Säure auch bei Anwendung von wässerigem Ammoniak entstehen müsse, dass sie jodoch mit vorhandenem Guanidin, oder Guanidinresten weitere Verbindung eingehe, und jenen complicirten Körper erzeuge. Demzufolge wären diese Körper Derivate der Fulminursäure. In der That wurden, als ich den Körper $C_6 H_{11} N_9 O_3$ mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf etwa 120° bis zur vollständigen Lösung erhitzte, neben CO_2 und NH_3 dieselben flockigen, braunen Körper erhalten, die die Fulminursäure unter denselben Bedingungen liefert. In der alkoholischen Lösung war jedoch noch eine grosse Quantität Guanidin vorhanden, das durch Eindampfen und öfteres Auflösen in Alkohol ziemlich farblos erhalten wurde. Mit Salzsäure gesättigt und mit Goldchloridlösung zusammengebracht, krystallisirte sofort das prachtvolle Golddoppelsalz in langen Krystallen aus, das durch eine Goldbestimmung als solches ausser Zweifel gestellt wurde, dasselbe Resultat wurde mit dem in Nädelchen krystallisirenden Körper $C_7 H_{13} N_{11} O_3$ erhalten.

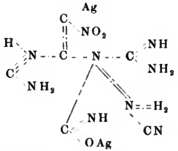
Ein weiterer Beweis, dass diese Körper Derivate der Fulminursäure sind, liefert die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf dieselben. Wie bei der Wirkung der Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat angegeben wurde, entwickelt sich auch hier Kohlensäure. und ein die Augen heftig angreifender Körper (öliges Nitroacetonitril). Wird die Reaction bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung fortgeführt und die gelbliche, klare Lösung mit Wasser verdünnt, so fällt sofort in Wasser unlösliches, krystallinisches Nitroacetonitril nieder, das in jeder Beziehung mit aus Ammoniumfulminurat gewonnenem übereinstimmt.

Die schwefelsaure Lösung enthält ausserdem viel Ammoniak. Dass diese Körper Fulminurate sind, die Guanidinreste enthalten, welche durch den fünfwerthig gewordenen Stickstoff des Cyans gebunden werden, lässt sich kaum bezweifeln.

Die Constitution des Körpers $C_6 H_{11} N_9 O_3$ liesse sich etwa durch die Formel:



und sein Silbersalz durch



wiedergeben. Der Körper $C_7 H_{13} N_{11} O_3$ enthält noch ein Molekül $CNNH_2$ mehr.

Ich würde für diese Körper den Namen „Fulmiguanurate" vorschlagen, wovon ich den ersten, da sein Molekül unzweifelhaft dreimal den Guanidinrest enthält „Fulmitriguanurat", den um ein Melekül mehr enthaltenden „Fulmitetraguanurat" nennen würde.

4. Doppelsalze des Quecksilberfulminats.

Die Lösungen mehrerer Salze, wie die des Cyankaliums, Sulfocyankaliums und Ammoniums und Kaliumnitrits lösen Quecksilberfulminat mehr oder weniger leicht auf, und aus den Lösungen lassen sich oft schön krystallisirte Verbindungen isoliren, die, wie ihre Untersuchung gelehrt, Doppelsalze des Fulminats sind.

Ich habe bis jetzt die Doppelsalze mit Cyankalium, Sulfocyankalium und Ammonium untersucht.

Das Quecksilberfulminatcyankalium ist nach der Formel $C_2 Hg N_2 O_2 + CNK$ zusammengesetzt. Es wird leicht erhalten, wenn man in eine etwas warme, concentrirte Cyankaliumlösung Quecksilberfulminat einträgt, so lange, als dasselbe noch gelöst wird. Die Lösung geht sofort und leicht vor sich. Wie festgestellt wurde, löst ein Molekül Cyankalium genau ein Molekül Fulminat. Die Lösung ist grünlich gelb; dieselbe wird filtrit und aus dem Filtrat er-

hält man alsbald eine Menge nadelförmiger Krystalle, die, aus wenig Wasser umkrystallisirt, leicht rein zu erhalten sind. Das Doppelsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, auch in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung kann dasselbe nicht durch Eindampfen erhalten werden, da es bei einer gewissen Concentration selbst am Wasserbade unter knisterndem Geräusch, und unter Zurücklassen einer grauen, harten Rinde zersetzt wird. Sättigt man die Lösung des Doppelsalzes bis zur Zersetzung des Cyankaliums mit einer verdünnten Säure, so fällt das Fulminat unverändert als schneeweisses, krystallinisches Pulver nieder. Zur Darstellung des chemisch reinen Quecksilberfulminates habe ich mich immer dieser Methode bedient.

Die Analyse des Doppelsalzes ergab:

Für $C_2\,Hg\,N_2\,O_2 + CNK$

	Berechnet.	Gefunden.
Hg	57.3	57.02.

Quecksilberfulminatsulfocyankalium. Sulfocyankalium löst das Fulminat selbst in der Wärme nur in geringen Mengen. Das Doppelsalz bildet schön ausgebildete, in kaltem Wasser schwerlösliche Blättchen, die beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser theilweise in ihre Componenten zerlegt werden. Das Salz kann in geringer Menge leicht erhalten werden, wenn man in eine etwas erwärmte Sulfocyankaliumlösung Fulminat einträgt, unter öfterm Umschütteln stehen lässt, und die noch warme Lösung filtrirt. Es scheiden sich alsbald Blättchen aus, die mit etwas Fulminat verunreinigt sind, wovon sie sich leicht durch Decantiren trennen lassen.

Die Formel $C_2\,HgN_2\,O_2 + CNSK$ verlangt 53.49 pCt. Hg; gefunden wurden. 52.54 pCt. Hg.

Quecksilberfulminatsulfocyanammonium, wie das Kaliumsalz zusammengesetzt, wird aus einer Lösung von Sulfocyanammonium und Quecksilberfulminat erhalten. Dasselbe bildet ähnliche Blättchen, wie das Kaliumdoppelsalz und ist in Wasser etwas weniger leicht zersetzlich.

Leutschau in Ober-Ungarn. Chemisches Laboratorium.

---

210. W. Markownikoff: Ueber die normale Pyroweinsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 20. Mai.)

Der Pariser Correspondent dieser Berichte theilt über eine neue Säure mit, welche Hr. Reboul aus normalem Propylenbromid erhalten hat[1]). Schon seit einem Jahre habe ich die normale Pyro-

[1]) Diese Ber. IX, 640.

weinsäure auf dieselbe Weise dargestellt. Ich war gemeinschaftlich mit Frl. Lermontoff bemüht, die Säure in grossen Quantitäten darzustellen, um einige von ihren Umwandlungen, welche theoretisch besonders wichtig sind, zu studiren. Ich kann schon jetzt sagen, dass die Säure identisch ist mit der, welche aus Glutaminsäure erhalten wird. Sie destillirt fast ohne Zersetzung und unterscheidet sich dadurch von den drei Isomeren. Die ausführliche Beschreibung meiner vergleichenden Untersuchungen über verschiedene isomere Pyroweinsäuren wird bald der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Moscau, 15./3. Mai.

211. F. Fittica: Ueber Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen bezüglich der Nitrobenzoësäuren haben im Allgemeinen die letzteren Angaben [1]) darüber bestätigt. Was zuerst die Säure von 127° Schmelzp. betrifft, so habe ich früher bereits erwähnt, dass sie bei der Aetherification nach der gewöhnlichen Methode den der Metanitrobenzoësäure entsprechenden Aether von 41° Schmelzpunkt liefert, aus welchem durch Verseifung, wie ich nachträglich fand, die Metanitrobenzoësäure von 142° Schmelzpunkt abgeschieden werden kann, eine Thatsache, welche die früheren Untersuchungen von Naumann [2]) bestätigen.

Entweder musste demzufolge, wie auch nach den Meinungen der widersprechenden Chemiker, die Säure von 127° Schmelzpunkt unrein sein, oder durch gewisse unmittelbar wirkende Agentien in die Metanitrobenzoësäure umgewandelt werden können. Die von mir ausgeführten Analysen (I. C = 50.53, H = 3.9 pCt. und II. C = 50.5 pCt., H = 3.5 pCt.) statt der zu verlangenden Zahlen (C = 50.3 pCt., H = 2.99 pCt.), sowie die damit übereinstimmenden Beobachtungen früherer Forscher (Mulder, Wilbrand und Beilstein, Mills) machten es zwar wahrscheinlich, dass ich keine unreine Substanz in Händen hatte, allein bei späteren Versuchen war es mir auffallend, dass ich häufig nach Methoden, welche mir sonst die Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt geliefert hatten, diejenige von 142° (Metanitrobenzoësäure) bekam, ohne mir die Ursache davon sofort erklären zu können.

Ich habe nach allen für die Darstellung der Nitrobenzoësäure gegebenen Methoden gearbeitet, aber es ist mir bis jetzt noch nicht geglückt, für die Darstellung der Säure von 127° Schmelzpunkt eine

[1]) Diese Ber. VIII, 710 und 741.
[2]) Ann. d. Chem. 133, 206.

sichere Vorschrift aufzufinden. Mills[1]) giebt an, dass dieselbe durch Kochen von Benzoësäure mit Salpetersäure entstehe, indessen scheint es hierbei wesentlich auf die Dauer der Einwirkung und Concentration der Salpetersäure anzukommen. Die Methode, welcher ich mich vorzugsweise bediente, um die fragliche Nitrobenzoësäure zu bereiten, ist folgende. Man trägt ein Theil gepulverte Benzoësäure in ein Gemisch von 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Thl. Salpetersäure ein und reinigt die rohe Masse nach einem weiter unten zu beschreibenden Verfahren. Ich beobachtete nun, dass ich die Metanitrobenzoësäure statt der erwarteten Säure von 127° Schmelzpunkt auf übrigens demselben Wege stets erhielt, wenn ich das Nitrirungsgemisch beim Eintragen der Benzoësäure sich höher als 60° erwärmen und bei der Ueberführung in das Bariumsalz die Nitrosäure mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit heiss in Berührung liess. Auch wenn die Concentration der gebrauchten Salpetersäure einem höheren spec. Gew. als 1.4 entsprach, machte ich die gleiche Beobachtung.

Ich hatte demzufolge darauf Bedacht zu nehmen, 1) dass die bei der Nitrirung zu verwendende Salpetersäure kein höheres spec. Gew. als 1.4 besitze, 2) dass die Einwirkungstemperatur 60° nicht überschreite und 3) dass zur Ueberführung in das Bariumsalz kein kaustisches Barythydrat in Anwendung gebracht werde. Zu dem Ende wurde 1 Thl. gepulverte Benzoësäure in ein Gemisch von 2 Thl. Salpetersäure und 2 Thl. Schwefelsäure eingetragen unter zeitweiligem Abkühlen, um den angegebenen Temperaturbedingungen zu genügen; nach völligem Eintragen darauf das Gemisch so lange sich selbst überlassen, bis der Quecksilberfaden des darin eingesenkten Thermometers stetig zu sinken begann und endlich in Wasser geschüttet. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Säure krystallisirt man einmal um, löst sie darauf in heissem Wasser und destillirt mit Wasserdampf so lange, bis eine Probe des Destillats durch Eisenchlorid nicht mehr getrübt wird, also frei von Benzoësäure ist. Den filtrirten Kolbenrückstand lässt man erkalten, löst die erhaltenen ausgewaschenen Krystalle abermals in heissem Wasser und sättigt die Lösung mit kohlensaurem Barium. Das nach dem Erkalten abgeschiedene, in Blättchen krystallisirende Bariumsalz wird von der Mutterlauge getrennt, längere Zeit ausgewaschen, um die in der Lauge vorhandene Orthonitrobenzoësäure zu entfernen und endlich mit Salzsäure in der Hitze zersetzt. Die so gewonnene Nitrobenzoësäure besitzt nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt bei 135—136°. Ihre Analyse ergab:

I. 0.2616 Substanz = 0.485 CO_2
= 50.5 pCt. C. und 0.0792 H_2O = 3.3 pCt. H;

[1]) Jahresber. für 1866, 342.

II. 0.5048 Substanz = 0.9365 CO_2 = 50.5 pCt. C
und 0.1458 H^2O = 3.19 pCt. H.

(Die Theorie verlangt 50.3 pCt. C und 2.99 pCt. H. Diese Säure verhält sich in chemischer Beziehung derjenigen von 127° Schmelzpunkt völlig gleich, obwohl sie höher schmilzt. Ich würde nun nicht anstehen, die Säure von 127° (vergl. die obigen Analysen) als ein wenig verunreinigt zu bezeichnen, wenn nicht meine früheren Beobachtungen im Einklange mit denjenigen anderer oben citirter Forscher sich befänden. Nach Mills wird die Säure von 127° Schmelzpunkt, die derselbe seinen Analysen zufolge völlig rein erhielt, (C = 50.3 pCt.; H = 2.99 pCt.) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus meistens in eine zwischen 133 bis 136° schmelzenden Substanz verwandelt, welche eine physikalische Isomerie zwischen den Säuren von 127 und 136° vermuthen lassen dürfte. Ich behalte mir vor, darüber später mich definitiv zu äussern.

Die Nitrobenzoësäure von 135° giebt durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, wenn man dabei die Temperatur von 60° nicht überschreitet, dieselbe Amidobenzoësäure (154—156°), die ich als 4. Amidobenzoësäure bezeichnet und für deren Zinndoppelsalz ich den Schmelzpunkt zu 143° angegeben habe. Diese letztere Beobachtung konnte ich in der Folge wieder bestätigen, allein auch bemerken, dass der Schmelzpunkt des Zinndoppelsalzes häufig etwas niedriger ausfiel, ohne dass dabei der Körper nach dem Ausfällen des Zinns eine andere Amidobenzoësäure, als die besprochene, lieferte. Die Zinnbestimmung des bei 141 bis 143° schmelzenden Körpers gab folgende Resultate:

0.2548 Substanz = 0.0702 SnO_2 = 21.59 pCt. Sn

(Die Berechnung für $\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{COOH}, HCl\right)_2 SnCl_2$
ergiebt 21.72 pCt. Sn).

Will man aus dem Zinndoppelsalz die neue Amidosäure gewinnen, so hat man zweckmässig jede unnöthige Temperaturerhöhung zu vermeiden. Es empfiehlt sich daher, auf dem Wasserbade das Zinn durch kohlensaures Natrium auszufällen, das Filtrat mit Essigsäure zu versetzen und mit Aether auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Letzteren krystallisirt man aus Alkohol, oder aus wenig Wasser nicht mehr als zweimal um, weil das kochende Wasser die Säure allmälig zersetzt.

Die so erhaltene Substanz schmolz zwischen 154 und 156° nach den früheren Angaben und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1623 Substanz = 0.3678 CO_2 = 61.8 pCt. C
und 0.0820 H_2O = 5.61 pCt. H;

II. 0.3948 Substanz = 0.880 CO_2 = 60.8 pCt. C
und 0.1752 H_2O = 4.9 pCt. H.

(Berechnung für $C_6 H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix}$: C = 61.31 pCt.; H = 5.1 pCt.)

Zur eingehenderen Vergleichnng mit der Metamidobenzoësäure habe ich die neue Snbstanz in etwas grösserer Menge, und um sie reiner zu erhalten, mittelst Schwefelammonium bereitet. Doch hat man dabei eine gewisse Temperaturgrenze, die ich indess bis jetzt noch nicht genau erkannt habe, die aber bei 80° zu liegen scheint, einzuhalten. Am zweckmässigsten verfährt man folgendermaassen.

Man löst die Nitrobenzoësäure von 127 oder 135° Schmelzpunkt in verdünntem, überschüssigen, wässerigen Ammoniak und zwar in der Kälte auf, bringt die in einem Kolben befindliche Lösung in Wasser von 70 bis 80° nnd leitet so lange Schwefelwasserstoff hinzu, bis eine Probe durch den Letzteren nicht mehr getrübt wird. Unter fortwährendem Zuleiten von Schwefelwasserstoff verdampft man bis auf ein kleines Volum, fügt Essigsänre hinzu nnd lässt krystallisiren, wobei die Krystalle zumeist sehr langsam entstehen. Die abgeschiedenen gelblichen Massen werden aus Wasser umkrystallisirt, wodurch sie sich zu kleinen Nadeln gestalten. Dieselben schmolzen meistens bei 154 bis 156°, zuweilen auch bei 156 bis 158°, waren wie die mittelst Zinn und Salzsäure dargestellte Substanz fast geschmacklos, im Gegensatz zu der Metamidobenzoësäure, welche intensiv süsssäuerlich schmeckt, und lösten sich schwieriger wie jene in Wasser. Sie wiesen bei der Analyse folgende Zahlen anf:

0.173 Snbstanz = 0.3908 CO_2 = 61.6 pCt. C

und 0.087 H_2O = 5.58 pCt. H.

Ans dieser Säure habe ich in der Folge das Bleisalz und die schwefelsaure Verbindung bereitet, weil diese Salze die zumeist characteristischen im Vergleich zur Metamidobenzoësäure sind. Die Bleiverbindung der neuen Säure ist ein schweres, gelbes, in 400 Thl. heissen Wassers lösliches Pulver, während die entsprechende Verbindnng der Metamidobenzoësäure eine in kleinen, farblosen Nadeln anschiessende, in heissem Wasser leicht lösliche Substanz ist. Beide Körper sind wasserfrei, und die Bleibestimmung des ersteren, welcher sich bei 230° zersetzt, ergab:

I. 0.3428 Substanz = 0.215 $PbSO_4$ = 42.8 pCt. Pb;

II. 0.3913 Substanz = 0.244 $PbSO_4$ = 42.6 pCt. Pb.

Berechnet für $\left(C_6 H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ COO \end{matrix}\right)_2$ Pb = 43.2 pCt. Pb.)

Dieses Bleisalz wird durch Ausfällen entweder einer wässerigen Lösung der neuen Amidobenzoësäure oder ihres Ammoniumsalzes durch essigsaures Blei erhalten. Die letztere Methode empfiehlt sich besonders.

Die schwefelsaure Verbindung der neuen Amidosäure unterscheidet sich durch ihren Schmelzpunkt und ihrer Krystallform von der ent-

sprechenden der Metanitrobenzoësäure. Während diese in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln anschiesst, krystallisirt jene in dicken, kurzen, gelblichen Prismen. Diese schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 235°, jene bei 225°. In Wasser ist diese schwieriger als jene löslich. Die neue Substanz krystallisirt wie die entsprechende Verbindung der Metamidobenzoësäure mit 1 Mol. Wasser.

I. 0.4796 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 135° erhitzt 0.0196 = 4.08 pCt. H_2O;

II. 0.3616 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.211 $BaSO_4$ = 8.02 pCt. S.

$$\text{Berechnung für } \left(C_6H_4{NH_2 \atop COOH}\right)_2 H_2SO_4 + H_2O$$

$$= 4.61 \text{ pCt. } H_2O \text{ und } 8.2 \text{ pCt. S.)}$$

Wenn aus diesem Körper die Schwefelsäure durch Barythydrat ausgefällt worden ist, so giebt das Filtrat mit Bleilösung denselben schwer löslichen, gelben, amorphen Niederschlag, der die Bleiverbindung der neuen Amidobenzoësäure characterisirt, und wird dasselbe stark verdampft und mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt daraus die entsprechende Amidosäure, deren Schmelzpunkt ich übrigens zwischen 156 und 160° gefunden habe.

Was die hier niedergelegten Versuche anlangt, so füge ich noch hinzu, dass sie eigentlich nichts weiter als die Bestätigung früherer Angaben von Mulder[1]), Wilbrand und Beilstein[2]), Fischer[3]), Mills[4]) über Nitrobenzoësäuren, sowie von Zinin[5]) über Amidobenzoësäuren sind. Letzterer führt an, dass die Amidobenzoësäure mit Bleioxyd drei Reihen von Salzen bilde: a. ein gelbes in Wasser fast unlösliches Pulver, b. schwer lösliche, farblose Nadeln und c. glänzende, leicht lösliche Blättchen.

Im Anschlusse an obige Mittheilungen will ich noch eine Beobachtung erwähnen, welche ein Beispiel für die Schwierigkeiten giebt, die bezüglich der Reindarstellung der Amidobenzoësäuren auftreten und Täuschungen veranlassen können. Behandelt man die Nitrobenzoësäure von 135° Schmelzpunkt mit Schwefelammonium derart, dass man die Säure nicht im Ueberschusse von wässerigem Ammoniak, sondern in genau so viel des Letzteren löst, als zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich ist, und nun im Wasserbade längere Zeit mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt, so tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem man eine chemische Verbindung der Formel

1) Ann. d. Chem. 34, 297.
2) Daselbst 128, 257.
3) Daselbst 127, 140.
4) Jahresber. f. 1866, 342; Journ. Chem. Soc. London 1865 und 1866.
5) Journ. f. pract. Chem. 36, 103 (1845).

$$C_6H_4\frac{NH_2}{COOH},\ C_6H_4\frac{NO_2}{COOH}$$

in Lösung hat. Dieselbe scheint ein Bleisalz von ähnlicher Farbe und ähnlichem Verhalten gegen Wasser zu bilden, als dasjenige der Amidobenzoësäure von 154 — 156° Schmelzpunkt und den Schmelzpunkt zwischen 158 und 160° zu besitzen. In heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwierig löslich und scheidet sich aus ersterem in gelblichen, schlecht ausgeprägten Krystallen ab.

0.3036 einer zwischen 158 und 160° schmelzenden Substanz gaben 0.6082 CO_2 = 54.64 pCt. C und 0.116 pCt. H_2O = 4.24 pCt. H (Berechnung für $C_{14}H_{12}N_2O_6$: C = 55.26 pCt., H = 3.94 pCt.).

Dass dieser Körper wirklich aus einer Verbindung von Nitrobenzoësäure (135°) und Amidobenzoësäure (156°) besteht, beweist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Erwärmt man ihn damit gelinde, so löst er sich leicht zu einer durch Abkühlen erstarrenden Masse. Giesst man diese im flüssigen Zustande in Wasser, so bleibt die schwefelsaure Amidobenzoësäure in Lösung, während die Nitrobenzoësäure ausfällt. Letztere wurde umkrystallisirt, auf ihren Schmelzpunkt, der bei 135—136° gefunden wurde, geprüft und analysirt.

0.2616 Substanz = 0.484 CO_2 = 50.45 pCt. C
und 0.0796 H_2O = 3.3 pCt. H.

(Berechnung für $C_6H_4\frac{NO_2}{COOH}$: C = 50.3 pCt., H = 2.99 pCt.)

Das Filtrat, welches die schwefelsaure Amidobenzoësäure enthielt, gab nach dem Verdampfen dicke, gelbliche Prismen, die nach dem Umkrystallisiren bei 235° schmolzen und durch Barythydrat von der Schwefelsäure befreit mit essigsaurem Blei den gelben, schweren, für die Bleiverbindung der neuen Amidosäure charakteristischen Niederschlag erzeugten.

Mit den hier niedergelegten Thatsachen glaube ich meine früher ausgesprochene Ansicht über die Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure wesentlich stützen zu können und nicht am wenigsten dürften hierzu die charakteristischen Eigenschaften der ihr entsprechenden Amidosäure beitragen. Es scheint mir nicht wohl möglich, dass Spuren von Verunreinigungen irgend welcher Art selbst in den Derivaten so bedeutende Unterschiede hervorbringen könnten, obwohl die Möglichkeit an sich nicht ausgeschlossen bleibt. Dazu kann ich allerdings bemerken, dass eine absichtlich mit Benzoësäure verunreinigte Metanitrobenzoësäure, die den Schmelzpunkt bei 130° besass, doch mit Schwefelammonium die Metamidobenzoësäure (174°) lieferte. Vielleicht sind aber hier nur physikalische Isomerien anzunehmen, gestützt auf die leichte Ueberführbarkeit der Nitrosäure in die gewöhnliche Metanitrobenzoësäure. Einwirkungen von kaustischen Alkalien und Erdalkalien bewirken diese Umwandlung und auch die concentrirte

Salzsäure scheint ähnlich zu wirken. In der Folge werde ich versuchen, den der Nitrosäure entsprechenden Aether unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 50° hinaus aus dem Silbersalz der Säure darzustellen, da der auf gewöhnliche Weise aus ihr bereitete Aether derjenige der Metanitrobenzoësäure (41° Schmp.) ist. Auch gedenke ich Versuche über die Umwandlung der Amidosäure von 156° Schmelzpunkt in die Metamidobenzoësäure anzustellen.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass die Nitrosäure von 178° Schmelzpunkt vielleicht der Diphenylreihe zugehörig ist, und es eine irrige, auf den nahezu übereinstimmenden Schmelzpunkt begründete Vermuthung von mir war, die Säure von 138—141° Schmelzpunkt, welche ein Gemisch von der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure und dem bei 178° schmelzenden Nitrokörper ist, mit der Metanitrobenzoësäure identisch zu halten.

Marburg, den 17. Mai 1876.

---

212. F. Fittica: Ueber die Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bei Versuchen, auf synthetischem Wege zu der Nitrobenzoësäure von 127° Schmp. zu gelangen, bin ich von dem Gedanken ausgegangen, zuerst den ihr entsprechenden Aether zu gewinnen und zwar durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure auf ein Gemisch von Benzoësäure und Aethylnitrat. Obgleich nun diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so erlauben doch die bis jetzt erlangten Resultate eine vorläufige Mittheilung.

Nach mehrfach wiederholten Vorproben wurde zu dem Ende zweckmässig befunden, Benzoësäure in theoretisch berechneter Menge in wasser- und alkoholfreien Aether zu lösen, die entsprechende Menge Aethylnitrat hinzuzufügen und das Gemisch in concentrirte, aber nicht rauchende Schwefelsäure einfliessen zu lassen. Weder die rauchende Schwefelsäure, noch die wasserfreie Phosphorsäure eignen sich zu diesem Zweck, und nimmt man Alkohol statt Aether, so läuft man Gefahr, fast ausschliesslich Benzoësäureäther zu bekommen. Bei der Reaction hat man ausserdem die Temperatur des Gemisches nicht über 75° hinaus steigen zu lassen. Nach der Einwirkung giesst man die Masse in Wasser, trennt die oben schwimmende, ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht das so gewonnene schwarzbraune Oel anfangs mit wässerigem kohlensauren Natrium und später mit warmem Wasser sorgfältig aus, destillirt einmal mit Wasser-

dampf und rectificirt nach dem Trocknen. Während der Destillation mit Wasserdampf schieden sich im Kühler grünlich gelbe Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 41° schmolzen und ihrem ganzen Verhalten nach als Metanitrobenzoësäureäther sich kennzeichneten. Das der Rectification unterworfene Oel siedete anfangs zwischen 205 nnd 280° und konnten aus demselben erhebliche Mengen bei 210° siedenden Benzoësäureäthers gewonnen werden. Nach wiederholtem Destilliren restirte ein bei 270 bis 280° siedendes Liquidum, welches mit wässerigem Kali verseift wurde. Die nach mehrfachem Umkrystallisiren so erhaltene Säure war schwach gelblich, geschmacklos und bestand aus kleinen, matten, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln, welche zwischen 136 und 137° schmolzen und bei 130° wieder erstarrten. Sie bestanden merkwürdiger Weise aus einer Verbindung von Nitrobenzoësäure und Benzoësäure, die ein Analogon in der von Salkowski[1]) beschriebenen Verbindung aus Paranitrobenzoësäure und Benzoësäure findet. Meine Säure gab folgende analytische Data:

0.298 Substanz = 0.6352 CO^2 = 58.11 pCt. C und
0.1096 H^2 O = 4.08 pCt H

(Berechnung für $C^6 H^5 COOH, C^6 H^4 {NO_2 \atop COOH}$.
58.01 pCt C und 3.8 pCt. H).

Diese Säure lässt sich durch kohlensaures Barium spalten in Nitrobenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 128—130° und Benzoësäure, welche letztere in allen ihren Eigenschaften erkannt wurde. Aus dem schwer löslichen Bariumsalz krystallisirte die Nitrosäure nach Versetzen mit Salzsäure in der Siedehitze, und gab dieselbe nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser folgende analytische Zahlen:

0.1668 Substanz = 0.3062 CO^2 = 50.06 pCt. C und
0.052 H^2 O = 3.4 pCt. H.

(Berechnung: C = 50.3 pCt.; H = 2.99 pCt.)

Die hier in ihren vorläufigen Resultaten mitgetheilte Untersuchung gedenke ich in der Folge abzuschliessen.

Marburg, den 17. Mai 1876.

---

[1]) Diese Ber. IX, 24.

213. Peter Griess: Ueber die Zersetzung der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure mit salpetriger Säure.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Mit dem Namen Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure bezeichne ich nunmehr die schon so häufig von mir erwähnte basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$, welche, neben anderen Produkten, bei Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Metamidobenzoësäure entsteht, und deren rationelle Constitution, wie ich schon einmal hervorhob [1]), durch die Formel $C_6H_4 . NH . CO . OH$ ausdrückbar ist.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH . CO . OH \\ \qquad\quad\;\; \vdots \\ \qquad\quad\; CNH \\ \qquad\quad\;\; \vdots \\ \qquad\quad\;\; O - - C_2H_5 \end{array}$$

Behandelt man dieselbe, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit salpetriger Säure, so wird sie unter lebhafter Stickgasentwicklung in eine neue Säure übergeführt, die sich nach einiger Zeit in zarten, weissen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, liefert sie sofort vollkommen rein. Von Alkohol und Aether wird sie in fast allen Verhältnissen aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 189°. Ihre Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{11}NO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	57.42	57.51
H_{11}	11	5.26	5.36
N	14	6.70	7.12
O_4	64	30.62	—
	209	100.00.	

Bariumsalz $(C_{10}H_{10}NO_4)_2, Ba + 2H_2O$.

Man erhält es, indem man die kochende, wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Barium sättigt. Es bildet weisse, undeutliche Blättchen oder Warzen.

Silbersalz $C_{10}H_{10}NO_4, Ag$.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so scheidet es sich als ein weisser, aus warzigen Krystallen bestehenden Niederschlag aus.

Wie aus der Darstellung ihres Bariumsalzes hervorgeht, erleidet die neue Säure durch kohlensaures Barium keine Veränderung. Kocht man dieselbe aber mit Barytwasser, so zerfällt sie sofort im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Neue Säure.}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}} + CO_2$$

[1]) Diese Ber. VIII, 323.

Sucht man nach Analogien, so ergiebt sich, dass diese Zersetzung genau derjenigen gleicht, welche das sogenannte Urethan (Carbaminsäure-Aethyläther) unter denselben Bedingungen erleidet, nämlich:

$$\underbrace{C_3H_7NO_2}_{\text{Urethan.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Natürlich führte diese Uebereinstimmung zu dem Schlusse, dass beide Körper auch ähnlich constituirt sein möchten. Bekanntlich kann nun aber das Urethan aus Chlorkohlensäure-Aethyläther und Ammoniak dargestellt werden, und es stand deshalb zu erwarten, dass durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf Amidobenzoësäure die in Rede stehende neue Säure entstehen würde, nach der folgenden Gleichung:

$$\underbrace{2(C_7H_7NO_2)}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{C_3H_5O_2Cl}_{\text{Chlorkohlensäure-Aehyläther.}} = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Neue Säure.}}$$

$$+ \underbrace{C_7H_7NO_2, HCl}_{\text{Salzsaure Amidobenzoësäure.}}$$

In der That ist dieses nun auch der Fall. Werden nämlich Amidobenzoësäure und Chlorkohlensäure-Aethyläther in dem dieser Gleichung entsprechenden Verhältniss zusammen gelinde erhitzt, so tritt sofort eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung man eine weisse Masse erhält, welche vollständig aus einem Gemische der neuen Säure mit salzsaurer Amidobenzoësäure besteht. Durch Ausziehen mit lauwarmem Wasser kann letztere leicht entfernt werden. Die rückständige neue Säure, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, zeigte genau die oben erwähnten Eigenschaften, so namentlich auch denselben Schmelzpunkt von 189°. Die Constitution des Urethans entspricht bekanntlich der Formel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ O - - C_2H_5 \end{array}$$

und diejenige der neuen Säure wäre demnach durch

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NH . CO . OH \\ \qquad\qquad\quad CO \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\quad O - - C_2H_5 \end{array}$$

auszudrücken.

Man könnte ihr den Namen Oxäthylcarboxamidobenzoësäure beilegen. Ihre vorher beschriebene Bildung aus Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_4 . NH.CO.OH & & C_6H_4 . NH.CO.OH \\ \quad\; \vert & & \quad\; \vert \\ \quad\; CNH & + NHO_2 = & \quad\; CO \\ \quad\; \vert & & \quad\; \vert \\ \quad\; O - C_2H_5 & & \quad\; O - C_2H_5 \\ & & \quad + N_2 + H_2O. \end{array}$$

214. W. Städel und L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol.

(Eingegangen am 24. Mai.)

In unserer letzten Mittheilung (diese Ber. IX, 563) haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass das Produkt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol in der Kälte die primäre Aminbase, $C_6H_5 - CO - CH_2NH_2$ sei. Eine Verbindung, die so erhalten wird, ist jedoch stickstofffrei und und hat einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gleich dem des Benzolcarbinols, $C_6H_5 - CO - CH_2OH$[1]). Ob sie dieser Körper wirklich ist, können wir heute noch nicht angeben; Versuche, den von Gräbe bereits dargestellten Essigäther daraus zu gewinnen, sind erst im Gange und machen wir die heutige, unvollständige Mittheilung lediglich deshalb, weil von anderer Seite ebenfalls die Reaction des Chloracetylbenzols und Ammoniaks studirt wird. Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass im hiesigen Laboratorium bereits Arbeiten im Gange sind, die das Verhalten von Säureamiden gegen Chloracetylbenzol sowie die Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniaken auf Monochloraceton klarstellen sollen.

Tübingen, Neues chemisches Laboratorium.

215. Rud. Böttger: Versuche mit dem Crookes'schen Radiometer.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Das zu meinen Versuchen dienende kleine Instrument, von Dr. Geissler in Bonn angefertigt, war von mir mit einem Bleifusse versehen worden, um es in diesem beschwerten Zustande nöthigenfalls senkrecht in mit Flüssigkeiten angefüllte Glasgefässe placiren zu können. An den Enden des aus vier Armen bestehenden Flügelrades sind Scheibchen aus geglühtem Glimmer befestigt, die auf der einen Seite geschwärzt, auf der andern blank gelassen sind. Setzt man das kleine Instrument dem directen Vollmondlichte oder dem Lichte von (durch

[1]) Die Analyse gab 70.47 pCt. C und 5.85 pCt. H.

brennenden Magnesiumdraht) zum Leuchten gebrachten, stark phosphorescirenden Geissler'schen Röhren aus, so sieht man nicht die geringste Bewegung des Flügelrades eintreten. Bringt man zwischen den Apparat und einer 24 Centimeter davon entfernt aufgestellten hellleuchtenden Gasflamme in gleicher Höhe eine 5 Millimeter dicke, klare, in das Centrum eines Pappschirmes befestigte Alaunplatte, so konnte nur eine ganz schwache Drehung des Flügelrades, in Folge der sich nicht völlig atherman erwiesenen Alaunplatte, wahrgenommen werden. Schaltete man dagegen, statt der Alaunplatte, zwei mit vollkommen parallelen Wänden versehene, mit destillirtem Wasser gefüllte, dicht hintereinander aufgestellte 3 Centimeter weite Glasgefässe ein, durch welche das Licht der stark leuchtenden Gasflamme ungeschwächt hindurchging, so konnte nicht die allergeringste Bewegung des Flügelrades beobachtet werden. Durch diesen Versuch ist man berechtigt, anzunehmen, dass nicht sowohl das Licht, sondern einzig und allein nur die strahlende Wärme (welche hier in diesem letzteren Falle durch die mit Wasser gefüllten Zwischengefässe unwirksam gemacht worden) das kleine Flügelrad in dem luftverdünnten, einen Inductionsfunken nicht durchlassenden Raume in Bewegung setze. Man ist ferner geneigt anzunehmen, dass nur durch die die Wärme stärker absorbirenden und dieselbe auch leichter wieder ausstrahlenden geschwärzten Seiten der Glimmerscheibchen, gegenüber den nicht berussten Flächen derselben, in dem wenn auch noch so luftverdünnten, dennoch nicht absolut luftleeren Raume, (gewissermassen ähnlich dem Segner'schen Wasserrade) eine Repulsion, resp. Drehung des kleinen Flügelrades stattfinden könne.

Bringt man das Radiometer in einem Zimmer, dessen Temperatur circa 15⁰ Cel. ist, in die Nähe einer hellleuchtenden Gasflamme, so sieht man das Flügelrad in der luftverdünnten Glaskugel von der Rechten zur Linken (d. h. die blanken, nicht geschwärzten Seiten der Glimmerblättchen voraus) sich drehen. Bringt man hierauf, während das Flügelrad sich noch dreht, das kleine Instrument mit seinem Bleifusse in einen mit 45⁰ Cel. warmem Wasser gefüllten Glascylinder, so dass es darin gänzlich eintaucht, so sieht man die Bewegung des Flügelrades sich verlangsamen, dann das Flügelrad sehr bald in die entgegengesetzte Richtung übergehen (d. h. von der Linken zur Rechten, oder was dasselbe ist: die geschwärzten Seiten der Glimmerblättchen vorweg sich drehen) und in kurzer Zeit, bis nämlich die Glaskugel und ihr Inhalt dieselbe Temperatur angenommen, wie das umgebende Wasser, das bis dahin sich drehende Flügelrad völlig zur Ruhe kommen.

Eine fernere Versuchsreihe habe ich mit dem genannten, und gleichzeitig mit einem ganz ähnlich construirten, aus Stuttgart von Hrn. Mollenkopf (Thorstrasse 10) bezogenen Radiometer angestellt

und zum Theil überraschende Ergebnisse erzielt. Während nämlich das Flügelrad des aus Stuttgart bezogenen Instrumentes durch Bestrahlung mittelst einer Gasflamme sich von der Rechten zur Linken bewegte, und zwar ganz so wie man bei gleicher Behandlung das Flügelrad des aus Bonn bezogenen Instrumentes sich bewegen sah, trat bei ersterem in der Richtung des Flügelrades nicht die mindeste Veränderung ein, sobald das Instrument in Wasser von 45° Cel. eingesenkt wurde, während das Flügelrad des aus Bonn bezogenen Apparates, bei ganz gleicher Behandlung, sogleich anfing, sich von der Linken zur Rechten zu bewegen. Wurden die Flügelräder beider Apparate durch schwache Beleuchtung mittelst einer Gasflamme in Bewegung gesetzt und die Instrumente dann mit Aether beträpfelt, wodurch eine ziemlich starke Temperaturerniedrigung eintritt, so sah man bei dem aus Stuttgart bezogenen Apparate keine Retardation des Flügelrades eintreten, während bei gleicher Behandlung die Bewegung des Flügelrades in dem aus Bonn bezogenen Apparate sich auffallend verlangsamte. Ob nun dieses verschiedene Verhalten zweier scheinbar ganz gleich construirter Instrumte einer grösseren oder geringeren innern Luftverdünnung (was wohl das Wahrscheinlichste sein dürfte) beizumessen ist, konnte nicht ermittelt werden. — Interessant wäre es jedenfalls, mit einem Instrumente Versuche anzustellen, in welchem nicht bloss eine Seite der aus Glimmer oder Aluminium bestehenden Flügel geschwärzt, sondern beide Seiten entweder geschwärzt oder beide Seiten blank gelassen worden. Voraussichtlich dürfte das Flügelrad eines solchen Instrumentes bei Einwirkung strahlender Wärme völlig unbeweglich bleiben.

Frankfurt a. Main, am 23. Mai 1876.

216. C. Liebermann und F. Schwarzer: Zur Kenntniss der Rosolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die durch Reimer's schöne Synthese dargebotene Möglichkeit, Salicylaldehyd in grösserem Maassstabe zu gewinnen, veranlasste uns — nachdem wir uns vergewissert, dass Hr. Reimer in gleicher Richtung zu arbeiten nicht beabsichtige — den Farbstoff näher zu untersuchen, welcher beim Zusammenbringen von Salicylaldehyd mit conc. Schwefelsäure entsteht. Die nähere Kenntniss dieser Verbindung hatte für uns noch deshalb besonderes Interesse, weil die zu Grunde liegende Farbstoffbildung bezüglich der einwirkenden Reagentien und des äusseren Verlaufs der Reaktion grosse Aehnlichkeit mit derjenigen zeigt, bei welcher einige Oxybenzoësäuren Anthrachinonderivate liefern.

Die Bildung des Farbstoffs aus Salicylaldehyd geht mit überraschender Leichtigkeit vor sich. Schon beim Uebergiessen des Letzteren mit conc. Schwefelsäure tritt unter Selbsterhitzung, besser und vollständiger jedoch bei weiterem kurzen Erwärmen im Wasserbade, die Umwandlung des Aldehyds zu einer festen rothen Masse ein. Man kann selbst die Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade mit Wasser, Alkohol oder Eisessig verdünnen, ohne dass die Reaktion beeinträchtigt wird.

Die rothe Substanz ist in Alkali mit in's Violette ziehender rother Farbe löslich, Säuren fällen sie in rothen Flocken wieder aus. Sie zeigt grosse Aehnlichkeit mit Rosolsäure, unterscheidet sich jedoch andrerseits auch wieder deutlich von dieser sowohl durch schwerere Löslichkeit des Magnesiumsalzes, als den Mangel an Metallglanz beim Auskochen und die rothe Farbe ihrer alkalischen Lösungen und der durch Säure gefällten Flocken gegenüber den orange gefärbten der Rosolsäure. Auf diese der Rosolsäure sehr ähnliche, obwohl nicht mit ihr identische Substanz werden wir wohl ein anderes Mal zurückkommen.

Die Bildung von Rosolsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylaldehyd würde sich nur dann nach der weiter unten gegebenen Gleichung leicht erklären lassen, wenn man annähme, dass beim Beginn der Reaktion ein Theil des Salicylaldehyds durch Kohlenoxydabspaltung Phenol liefere. Dies brachte uns auf den Gedanken, zu versuchen, ob bei Zusatz von Phenol die Reaktion sich verbessern oder verändern liesse oder etwa wirkliche Rosolsäure entstände. Der Versuch entsprach durchaus der Erwartung.

Als bestes Verhältniss für die Rosolsäurebildung erwies sich ein Gemisch aus 1 Gewth. Phenol auf $2\frac{1}{2}$ Gewth. Salicylaldehyd. Man fügt demselben 1 Theil conc. Schwefelsäure zu, welche man vorher mit einem Drittel ihres Gewichts an Eisessig verdünnt. Bei Anwendung etwas grösserer Mengen tritt sofort so heftige Wärmeentwickelung ein, dass man zu kühlen genöthigt ist, wobei die Masse zu einem rothen Harz erstarrt. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, kocht dann mit viel Wasser aus und reinigt das durch Fällung der Auskochung Erhaltene sowie das rückständige Harz nach einer der bekannten Methoden.

Wir haben die so in hinreichender Menge erhaltene Substanz genau mit Rosolsäure verglichen, welche wir gleichzeitig daneben nach dem Verfahren von Kolhe und Schmitt darstellten. Hierbei sowohl wie bei der Reinigung beider Substanzen nach H. Fresenius durch das Magnesiumsalz, sowie durch die von Dale und Schorlemmer nachgewiesene, in farblosen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Natron, haben wir keine Verschiedenheit beider Verbindungen beobachtet.

Die Rosolsäure bildet sich hier nach der Gleichung:

$$C_6H_6O + 2C_7H_6O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O,$$

welcher auch die als die günstigsten gefundenen Mischungsverhältnisse entsprechen[1]).

Der hier besprochene Fall der Rosolsäurebildung gewinnt dadurch an Interesse, dass er ein neues Licht auf die Bildung der Rosolsäure auch nach den Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure wirft. Nachdem man wiederholt bald der Oxalsäure bald dem einen oder andern ihrer Zersetzungsprodukte durch Schwefelsäure die wirksame Rolle bei dieser Rosolsäurebildung zugeschrieben hat, scheint uns H. Fresenius[2]) zuerst unzweideutige Thatsachen dafür beigebracht zu haben, dass sie auf das nascirende Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Folgende Gleichung drückt alsdann die Reaktion aus:

$$3C_6H_6O + 2CO + C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$$

wobei für die etwaige Umwandlung in die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ eine ganz ähnliche wie die oben angedeutete Möglichkeit vorliegt.

Die von uns aufgefundene Reaktion zeigt nun, in welcher Weise das Kohlenoxyd beim Oxal-Rosolsäureprozess weiter verwendet wird. Sie entspricht in der That einer zweiten Phase des Prozesses. Offenbar bildet nämlich das nascirende Kohlenoxyd mit dem Phenol zunächst salicylige Säure, welche aber unter den Bedingungen des Versuchs nicht bestehen kann, sondern sofort weiter zu Rosolsäure umgewandelt wird.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

---

217. C. Böttinger: Vorläufige Mittheilungen gemischten Inhalts.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Gewisse Gründe veranlassen mich schon jetzt der Gesellschaft die Angabe einer Reihe von Versuchen vorzulegen, deren Bearbeitung theils noch in der Ausführung begriffen, theils beendet ist.

1) Sulfoparabrombenzoësäure.

Beim Behandeln dieser Säure, resp. ihres Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid entsteht ein bei 155° unter Zersetzung schmelzendes Monochlorid.

---

[1]) Es ist nicht sicher ausgemacht, ob $C_{20}H_{14}O_3$ oder $C_{20}H_{16}O_3$ die richtige Formel der Rosolsäure ist. Letztere liesse sich leicht aus Ersterer durch Wasserstoffaufnahme erklären, welche durch die schwach reducirende Wirkung des Salicylaldehyds, von dem ein Theil dabei in Salicylsäure übergehen müsste, veranlasst sein könnte.

[2]) Journ. pr. Chem. N. F. V. 184.

Meine frühere Bearbeitung der verschiedenen Bromsulfosäuren beziehentlich ihres Zusammenhanges mit Bi- und Triderivaten des Benzols ergaben im Allgemeinen keine bestimmte Entscheidung betreffs der Platzfrage der Seitenketten. Von dem Gedanken ausgehend, mit Hülfe fein zertheilter Metalle das Brom zu eliminiren und dergestalt zu einer Sulfobenzoësäure zu gelangen, wurde ich veranlasst, die alkoholische Lösung des erwähnten Chlorides, welche ohne wahrnehmbare Reactionswärme erhalten wird, mit Zinkstaub zu behandeln.

Indessen schon die beim Eintragen von nur wenig Zinkstaub bewirkte Erhitzung belehrte mich, dass die Reaction in einem andern Sinne verlaufen müsste. Die Flüssigkeit kommt ins Sieden und schäumt leicht über. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler unterbrach ich die Reaction, filtrirte den Alkohol ab und behandelte den rückständigen Zinkstaub, welchem das organische Zinksalz beigemengt war, mit siedendem Wasser. Nachdem sorgfältiges Suchen die Abwesenheit einer Sulfobenzoësäure (saures Baryumsalz) dargethan hatte, versetzte ich die Zinksalzlösung mit Salzsäure und schüttelte die gebildete Säure mit Aether aus.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 206—208°. Sie enthält Brom und Schwefel. In den alkoholischen Auszügen konnte ich mit Leichtigkeit Chlor- und Bromzink nachweisen. Dieselben enthalten noch einen in Wasser ganz, in Alkohol leicht löslichen Körper, welchen ich noch nicht untersucht habe. Demnach scheint der Process im Sinne der Zincke'schen Reaction zu verlaufen.

Zwei Analysen des bei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Körpers stimmen zwar gut mit einander überein und führen zu verhältnissmässig glatten Zahlen, doch glaube ich dieselben erst durch weitere Versuche bewahrheiten zu müssen.

Zur Gewinnung der Substanzen ist meines Erachtens die Verwendung des Chlorides nicht erforderlich, sondern kann freie Säure dienen. Da es mir gegenwärtig an Untersuchungsmaterial fehlt, sehe ich mich zu einer kurzen Unterbrechung der Versuche gezwungen. Ich behalte mir deren Fortsetzung, sowie Uebertragung auf die anderen Bromsulfosäuren vor.

2) Brenztraubensäure.

Bekanntlich wird von den meisten Chemikern für diese Säure

die Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ COOH \end{matrix}$ angenommen. Um weitere Beiträge zur Stütze dieser Annahme zu gewinnen, habe ich einige Reactionen mit derselben vorgenommen.

a) Ich behandelte die alkoholische Lösung der Säure einestheils mit granulirtem Zink und Salzsäure, anderntheils mit Zinkstaub in der Kälte. Bei diesen Operationen entweicht kein Wasserstoff. Theoretisch sind demnach die Bildungen von Dimethylweinsäure, resp. Milchsäure gegeben. Der Standpunkt meiner Versuche lässt mich in der That die Bildung dieser Säuren erschliessen.

b) Ferner glaubte ich Blausäure, sowie Ammoniak und Blausäure auf Brenztraubensäure einwirken lassen zu sollen. Durch Verseifen mit Salzsäure hoffte ich alsdann die Synthese von Oxyäthylidenbernsteinsäure oder einer isomeren Asparaginsäure zu bewirken. Im Falle die Tendenz der Kohlensäureabspaltung prädominirt, konnten diese Verbindungen in Milchsäure, resp. Alanin übergehen. Eine sichere Entscheidung über die Natur der gewonnenen Produkte zu geben, bin ich dermalen noch nicht im Stande.

c) Im fünften Hefte der diesjährigen Berichte habe ich die Bildung einiger Schwefelderivate der Brenztraubensäure beschrieben. Neuere, demnächst zu veröffentliche Versuche haben mir ergeben, dass die durch Zersetzung brenztraubensaurer Salze mit Schwefelwasserstoff gewonnene Säure nicht $\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CS \\ \vdots \\ COOH \end{matrix}$, sondern geschwefelte Milchsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CHSH \\ \vdots \\ COOH \end{matrix}$ ist.

In Gemeinschaft mit Hrn. Klinger habe ich es unternommen, die Synthese dieser geschwefelten Säure (einmal aus Sulfaldehyd und Blausäure, dann aus β-Chlorpropionsäure) zu bewerkstelligen. Wir behalten uns die Ausführung dieser Versuche, sowie die Verallgemeinerung derselben vor.

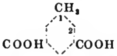
---

218. C. Böttinger: Ueber einige Uvitinsäurederivate.

(Eingegangen am 24. Mai).

Durch die Untersuchungen A. Baeyer's (Zeitschr. f. Chem. 1868, 119) wurde mit Sicherheit dargethan, dass die aus Brenztraubensäure (Finkh, Ann. 122) entstehende Uvitinsäure identisch mit der von Fittig (Ann. 141 und 147) durch Oxydation des Mesitylens erhaltenen Benzolmethyldicarbonsäure ist. Dieser Forscher nahm auf Grund einiger Betrachtungen für die Gruppirung der Seitenketten in diesem Abkömmling eine symmetrische Stellung (1, 3, 5) an. Für die Uvitin-

säure gewann diese Voraussetzung besondere Bestätigung durch die von mir (Ann. 168) bewirkte Ueberführung in Metatoluylsäure und Isophtalsäure. Die Untersuchungen Ladenburg's (Diese Ber. VII): „Ueber das Mesitylen" benehmen fast jeden Zweifel über die Richtigkeit dieser Auffassung und kommt demnach der Uvitinsäure die durch das Schema



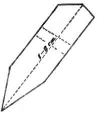
versinnlichte Formel zu und leuchtet ein, dass zufolge der heutigen Auffassung der Benzolderivate nur zwei Reihen Monosubstitutionsprodukte dieser Säure (1. [2]. 3. 5) (1. 3. [4]. 5) möglich sind.

Im Nachfolgenden theile ich der Gesellschaft das Ergebniss meiner Studien über die „Mononitrouvitinsäuren und Abkömmlinge" mit.

Zahlreiche Vorversuche bewiesen mir, dass bei der Behandlung von Uvitinsäure mit rauchender Salpetersäure, Gemenge der verschiedenartigsten Produkte entstehen, deren Trennung mir selbst bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel nicht gelungen ist. Ich griff zu einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und unterstützte die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, dass neben der Nitrirung beträchtliche Oxydation stattfindet und die durch letztere gebildeten Produkte die Reingewinnung der gewünschten Körper ausserordentlich erschweren. Da ich grössere Mengen Uvitinsäure diesem Processe unterwarf, fand ich zweckmässig, das Erwärmen drei Tage lang fortzusetzen und von Zeit zu Zeit neue Salpetersäure in kleinen Quantitäten zuzufügen. Nach Ablauf dieser Frist goss ich die erkaltete Reactionsmasse in nicht allzuviel kaltes Wasser und erzielte eine beträchtliche Fällung eines schneeweissen Produktes. Die wässrige Mutterlauge enthielt organische Substanzen nur in sehr unbedeutendem Grade.

Nach dem Filtriren behandelte ich das Gemenge der Nitrokörper mit siedendem Wasser und zerlegte es dergestalt in zwei Antheile, einen in kaltem Wasser fast nicht, in heissem nur schwer löslichen und einen in beiden Zuständen des Lösungsmittels leichter löslichen Theil. Durch fortgesetztes fractionnirtes Umkrystallisiren jedes dieser Theile, erhielt ich endlich zwei verschiedene Körper, welche in Folge weiteren Studiums als isomere Mononitrouvitinsäuren erkannt wurden.

Die eine Nitrouvitinsäure, das Hauptprodukt der Reaction, löst sich sehr wenig in kaltem und nur schwer in heissem Wasser. Beim Erkalten der concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sie sich anfangs in zu grossen Drusen zusammenwachsenden Nadeln aus, welchen lange, prismatische Krystalle von umstehender Figur aufsitzen. Letztere



sind nur aus verdünnten Lösungen zu gewinnen. Dieses Verhalten führte mich lange irre und veranlasste mich zur Meinung, dass die Säure aus zwei Individuen bestehe. Doch schmolzen sowohl das Pulver der compacten Drusen, als auch dieser wohlausgebildeten Krystalle constant bei 226 bis 227° und der Erstarrungspunkt wurde ebenso, in beiden Fällen zusammenfallend, bei 222° gefunden. Nichtsdestoweniger konnte ich mich der erwähnten Bedenken nicht enthalten, entschloss mich daher zum Auslesen der Krystalle und getrenntem Behandeln. Aber so oft ich dieses auch wiederholte, stets schieden sich aus den Lösungen zunächst zu (manchmal hohlen und dann die einzelnen Krystalle deutlich erkennen lassenden) Drusen zusammengewachsene Nadeln, alsdann vereinzelte wohlausgebildete Krystalle aus. Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass der beregte Körper eine reine Substanz ist. Ich benenne ihn α-Mononitrouvitinsäure.

Wie erwähnt behandelte ich die ursprüngliche Mutterlauge der vorstehend erwähnten Säure in ähnlicher Weise wie die Lösungen derselben. Nach längerem, fractionirten Krystallisiren konnte ich eine in spitzen Rhomboëdern krystallisirende Säure, welche bei 249—250° unter gelinder Zersetzung schmilzt, isoliren. Die Form der Krystalle ist so charakteristisch, das Verhalten der Säure übrigens so anziehend, dass von vornherein jeder Zweifel an ihrer Reinheit ausgeschlossen ist. Leider entsteht sie bei der Nitrirung nur in sehr untergeordneter Menge. Ich nenne sie β-Nitrouvitinsäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Uvitinsäure bleibt bei diesen Monoderivaten nicht stehen, es bilden sich Dinitrokörper, ausserdem mancherlei Oxydationsprodukte und entzieht sich ein nicht unbeträchtlicher Antheil Uvitinsäure der Reaction. Diese Körper sind dermalen nur von untergeordnetem Interesse und habe ich sie nicht untersucht.

α-Mononitrouvitinsäure $C_9\,H_7\,(NO_2)\,O_4$. Die oben beschriebenen Krystalle enthalten Wasser. Beim Liegen an der Luft verwittern sie oberflächlich und werden weiss. In Folge dieser Eigenschaft ist es schwer, den Wassergehalt mit aller Schärfe zu bestimmen.

Bei 30stündigem Liegen im Exsiccator verlieren:

die lufttrocknen Krystalle . .	2.64 pCt. H_2O
nach weiteren 48 Stunden . .	1.28 - -
beim folgenden Trocknen bei 120°	9.06 - -
Summa	12.98 pCt. H_2O.

Durch direktes Erhitzen der luftrocknen Krystalle auf 120° verloren sie 12.79 pCt. Wasser.

Die Analyse der getrockneten Säure ergab: 48.24 pCt. C und 3.35 pCt. H. Für die Formel $C_9 H_7 (NO_2) O_4$ berechnen sich: 48.00 pCt. C und 3.11 pCt. H. Der Wassergehalt entspricht annähernd zwei Molekülen, welche entsprechen 13.8 pCt. H_2O, besser $1\frac{3}{4}$ H_2O. Das Kalisalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser.

Das Bariumsalz ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, es bildet lange, feine Nadeln, welche beim Erhitzen auf 150° ein Molekül Wasser verlieren. Das getrocknete Salz besitzt einen röthlichen Farbenton.

Das Kalksalz ist in Wasser nicht ganz so schwer löslich wie das Bariumsalz. Es krystallisirt in netten Nadeln und enthält drei Moleküle Wasser.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure führte ich die α-Mononitrouvitinsäure in α-Monamidouvitinsäure über. Diese bildet ein gelbes, in Wasser ganz und in Alkohol, selbst siedendem, schwer lösliches Pulver. Die rohen alkoholischen Lösungen besitzen eine wunderbar schöne grünblaue Fluorescenz, die Lösungen der reinen Säure besitzen sie in untergeordnetem Grade und von mehr röthlich-blauer Farbe. Das Zinndoppelsalz der Amidosäure ist leicht löslich, wird aber von Wasser zersetzt. Die Säure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in rein gelben, kleinen Krystallnadeln. Beim Erhitzen auf 240° schmilzt und zersetzt sie sich.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

$$C = 55.64 \text{ pCt.}; \quad H = 4.99 \text{ pCt.}$$

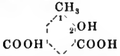
Die Formel $C_9 H_7 (NH_2) O_4$ verlangt 55.38 pCt. C und 4.61 pCt. H.

β-Mononitrouvitinsäure. Bildet durchsichtige, spitzige Rhomboëder, welche bei 249—250° schmelzen. Die Säure krystallisirt mit einem halben Molekül Wasser, welches sie unter Weisswerden bei 120° verliert. Gefunden 3.96 pCt. H_2O, berechnet 3.85 pCt. Die Analyse der getrockneten Säure ergab folgende Zahlen: C = 48.12 pCt., H = 3.27 pCt., während die Formel $C_9 H_7 (NO_2) O_4$, 48 pCt. C und 3.11 pCt. H verlangt.

Von der β-Säure habe ich keine Salze darstellen wollen, weil diese doch nur untergeordnetes Interesse besitzen und ich die kleine Menge derselben zu anderen Zwecken verwenden wollte. Aus demselben Grunde unterliess ich auch die Analyse der mittelst Zinn und Salpetersäure gewonnenen β-Monamidouvitinsäure. Wie die α-Säure ist dieselbe kaum in Wasser löslich und besitzen die alkoholischen Lösungen der unreinen Substanz eine ähnliche, nur mehr in's Blaue spielende Fluorescenz. Die alkoholisch-wässrige Lösung des reinen

Körpers fluorescirt schön röthlich-blau. Das Zinndoppelsalz ist ausserordentlich schwer löslich und wird von Wasser nicht zersetzt. Die β-Amidouvitinsäure bildet ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver oder längere, hellgelbe Nadeln. Sie beginnt bei 250° sich zu zersetzen und schmilzt bei 255° unter Gasentwicklung.

Durch Einwirkung von Chloroform auf Natriumessigäther haben Oppenheim und Pfaff (diese Ber. VII, VIII) eine Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_9 H_8 O_5$ gewonnen, welche sie als Oxyderivat der Uvitinsäure betrachten. Die Formel der Verbindung drücken sie durch folgendes Schema aus.



In der dieser Abhandlung vorangeschickten Betrachtung habe ich gezeigt, dass nach dem dermaligen Stand unserer Kenntnisse die Existenz von nur zwei Mononitrouvitinsäure möglich ist und in der That zwei solcher Körper beschrieben. Ich habe weiter erwähnt, dass die α-Nitrosäure das wesentliche Produkt der Reaction ist. Setze ich nun voraus, dass dieses Resultat die Folge der benachbarten Methylgruppe zur Platz wählenden Nitrogruppe ist, so gelange ich für beregte Säure zu der durch die Zahlenreihe 1. $\overset{2}{(NO_2)}$. 3. 5. ausgedrückten Stellung der Seitenketten. Die isomere β-Nitrouvitinsäure bekommt dann die Constitution 1. 3. $\overset{4}{(NO_2)}$. 5.

Eine Stütze dieser Ansicht ist mir durch die Darstellung der beiden entsprechenden Oxyuvitinsäuren geworden, von welchen die Eine, α-Oxyuvitinsäure 1. $\overset{2}{(NO_2)}$. 3. 5, identisch mit der Säure von Oppenheim und Pfaff, die Andere, β-Oxyuvitinsäure, vollkommen neu ist.

Die Bereitung dieser Verbindungen geschah mittelst der Diazoreaction auf bekannte Weise. Ich beschreibe nur das für die α-Monamidouvitinsäure eingeschlagene Verfahren, da dieses auch bei der anderen Säure angewendet wurde.

Rührt man α-Monamidouvitinsäure mit Wasser zu einem dicken Brei an und leitet vorsichtig einen Strom salpetriger Säure zu dem Gemenge, so erfolgt vollkommene Verflüssigung der Masse. Nach beendigter Reaction fällte ich die Diazoverbindung nach Zusatz von etwas Alkohol mit Aether, filtrirte und wusch den massigen Niederschlag mit wasserfreiem Aether aus. Der gewonnene Diazokörper stellt eine hygroskopische, an der Luft schnell röthlich werdende Substanz dar. Er wurde nach dem Trocknen im Exsiccator mit kaltem Wasser, in dem er sich leicht löste, übergossen und 24 Stunden in

der Kälte belassen. Schon nach einiger Zeit findet Entwickelung von Stickstoff statt, dessen Menge bei gelindem Erwärmen beträchtlich zunimmt. Die Reaction wurde durch gelindes Kochen beendet, erkalten lassen und die gebildete, zum grössten Theil als Pulver ausgeschiedene Säure mit Aether ausgeschüttelt. (Ich bemerkte das Hinterbleiben eines in Aether nicht löslichen Körpers).

Die nach dem Verjagen des Aethers gewonnene Säure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Sie löst sich nur schwer in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in der Uvitinsäure ähnlichen, kleinen Nädelchen ab. Die Säure schmilzt nicht eigentlich, zersetzt sich aber bei 285° unter Braunwerden, Verbreiten von Phenolgeruch und theilweiser Sublimation. Genau dieselben Eigenschaften besitzt die Oxyuvitinsäure von Oppenheim und Pfaff, die Säuren sind identisch. Auf diesem allerdings etwas weitem Wege ist eine erste Verknüpfung zwischen den Vorgängen bei der Bildung der Uvitinsäure und Oxyuvitinsäure gegeben.

Die Analyse der Säure führte zu folgenden Zahlen: C = 55.44 pCt., H = 4.32 pCt. Die Formel $C_9 H_8 O_5$ verlangt: C = 55.10 pCt. und H = 4.08 pCt.

Im Anschluss möchte ich erwähnen, dass beim Kochen des direkten Reactionsproduktes der salpetrigen Säure auf α-Monamidouvitinsäure, nach dem Verdünnen mit viel Wasser und vorherigem Stehen damit in der Kälte, Nitrokörper gewonnen werden, von welchen der Eine in fast farblosen, bei 185° schmelzenden, zollangen Nadeln krystallisirt, der Andere in heissem Wasser schmilzt und verworrene Nadeln bildet. Da die Reinigung dieser Körper nur schwer gelingt, liess ich sie ununtersucht. Ihre wässrige Lösung ertheilt der Haut eine Färbung wie Pikrinsäure. Kaum bessern Erfolg hatte ich bei der Bereitung einer α-Bromuvitinsäure. Zu dem Ende stellte ich auf bekannte Weise das Diazoperbromid dar, welches einen röthlichen Niederschlag bildet, der aus einer verdünnten Bromlösung in Bromwasserstoffsäure in kleinen, glänzenden Plättchen gewonnen werden kann. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht eine bromhaltige Säure, deren Eigenschaften indessen (sie war jedenfalls zum Theil ätherificirt und bildete ein nicht festwerdendes Oel) von solcher Beschaffenheit waren, dass ich von eingehenderen Reinigungsmethoden abstand. Ich begnügte mich, dieselbe durch Behandeln mit Natriumamalgam in Uvitinsäure überzuführen, deren Schmelzpunkt bei 288° gefunden wurde. — Genau in der oben beschriebenen Weise führte ich die β-Amidouvitinsäure in den Diazokörper über. Dieser bildet einen schönen, ziemlich beständigen Niederschlag, welcher sich beim Lösen in Wasser allmälig zersetzt. Nach 24stündigem Stehen erwärmte ich auf dem Wasserbad und dann gelinde zum Kochen bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach dem Erkalten der Flüssig-

keit durchsetze sich der ganze Kolben mit einem Hanfwerk langer Nadeln, welche mit Aether der Flüssigkeit entzogen wurden. Die β-Oxynvitinsaure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem verhältnissmässig leicht lösslich. Sie krystallisirt in langen ($\frac{1}{2}$—1"), spröden, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 220° unter lebhafter Zersetznng und Verbreitung von Phenolgerach.

219. Jos. Böhm: Ueber die Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wenn man grüne Zweige von Holzpflanzen nnter ausgekochtem Wasser dem direkten Sonnenlichte aussetzt, so scheiden sie bisweilen mehr Gas ab, als dem Volumen der Versuchszweige entspricht. Die späteren Portionen dieses Gases sind fast reiner Sauerstoff. — Durch diese Thatsache, welche übrigens ihre Erklärung in den Resultaten meiner Untersuchnngen über das Verhalten von Landpflanzen in indifferenten, sauerstofffreien Medien findet, dürfte vielleicht eine pflanzenphysiologische Frage, welche eben jetzt auf der Tagesordnnng ist, wenigstens theilweise ihre Lösung finden. — Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

220. W. Weith: Reactionen des Carbodiphenylimids.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Bekanntlich zeichnet sich das Carbodiphenylimid durch seine grosse Verwandtschaft zn Aminbasen aus; so vereinigt es sich direkt mit Anilin nnter bedeutender Wärmeentwicklnng zu α-Triphenylguanidin. Es liess sich hiernach erwarten, dass das Carbodiphenylimid gleichsam die Rolle einer Säure spielend, solche Verbindnngen unter Bildnng von Guanidinen zerlegen würde, die wie z. B. die substitnirten Harnstoffe nnd Sulfoharnstoffe von Säuren unter Bildung von Salzen der Aminbasen gespalten werden. Die nachfolgend beschriebenen Versuche bestätigen diese Erwartung in sofern als das Carbodiphenylimid, bei der Einwirkung auf substituirte Harnstoffe und Sulfoharnstoffe, denselben die Bestandtheile der Aminbasen entzieht nnd neben Guanidinen als Reste Cyansäureäther resp. Senföle liefert.

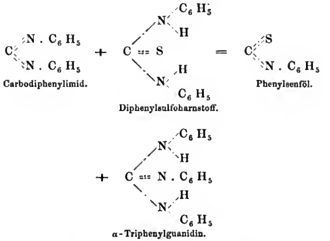
Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Dipenylsulfoharnstoff.

Schon bei der Temperatur des Wasserbades wirken die beiden Verbindungen, wenn auch nicht durchgreifend, aufeinander ein, durch

mehrstündiges Erhitzen im Oelbade auf 150° wird die Reaction vollständiger gemacht. Unterwirft man die Reactionsmasse der Destillation mit Wasser, so geht reichlich Phenylsenföl über, das durch seinen Geruch, Siedepunkt (220°) und die übrigen charakteristischen Eigenschaften identificirt wurde. Mit Anilin lieferte es bei 145° schmelzendes Sulfocarbanilid.

Der im Destillationsgefäss bleibende Rückstand gab an verdünnte Salzsäure α-Triphenylguanidin ab, das sowohl durch seine Eigenschaften und Reactionen als auch die des daraus dargestellten Chlorhydrates leicht zu erkennen war. Das Platindoppelsalz enthält 19 96 pCt. Pt. Die Formel $2(C_{10}H_{17}N_3HCl).PtCl$ verlangt: 20.05 pCt.

Carbodiphenylimid hatte somit dem Sulfocarbanilid unter Erzeugung von Phenylsenföl ein Molekül Anilin entzogen und sich mit demselben zu α-Triphenylguanidin vereinigt, entsprechend der Gleichung:



Bei den stark basischen Eigenschaften des α-Triphenylguanidins war voraus zu sehen, dass die Reaction zwischen Carbodiphenylimid und Diphenylsulfoharnstoff durch Gegenwart einer Säure wesentlich erleichtert werden würde. Als eine concentrirte Benzollösung von Carbodiphenylimid mit der theoretischen Menge von Diphenylsulfoharnstoff und Salzsäure (gleiche Moleküle) beide in Alkohol gelöst, versetzt und die Mischung dann nur wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt worden, trat in der That sofort der durchdringende Geruch des Phenylsenföls auf.

Die mit Wasser versetzte Reactionsmasse gab bei der Destillation grosse Mengen von Phenylsenföl das durch Ausschütteln mit Aether

gewonnen und durch Destillation gereinigt wurde. Sein Siedepunkt lag bei 222°. Mit Anilin lieferte es prächtige Blättchen von Sulfocarbanilid vom Schmelzpunkte 145°. Die Ausbeute an Phenylsenföl betrug 70 pCt. der von der Theorie geforderten Menge. Als Destillationsrückstand blieb neben Diphenylharnstoff, durch Wasseraufnahme aus Carbodiphenylimid entstanden, eine wässrige Lösung von salzsaurem α-Triphenylguanidin. Beim Erkalten krystallisirte dasselbe in den charakteristischen spiessigen Formen. Gef. 5.23 pCt. H_2O und 11.05 pCt. Cl (in entwässertem Salz). Die Formel $C_{19}H_{17}N_3 . HCl + H_2O$ verlangt 5.27 pCt. H_2O und 11.28 pCt. Cl.

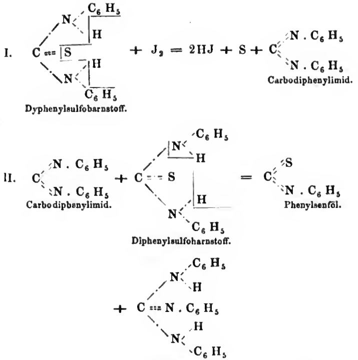
Die aus dem Chorhydrat ausgeschiedene Basis krystallisirte in farblosen, stahlblau schillernden Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt (145°), sowie alle Eigenschaften und Reactionen des Triphenylguanidins zeigten. Die Ausbeute an Guanidin betrug 63 pCt. der theoretischen. Bei der Reaction waren kaum nachweissbare Spuren von Anilin entstanden, so dass die Annahme einer direkten Einwirkung der, übrigens nur in der theoretischen Menge angewandten, Salzsäure auf den Diphenylsulfoharnstoff ausgeschlossen ist.

Entschweflung der Sulfoharnstoffe durch Jod.

Es dürften diese eben erwähnten Reactionsverhältnisse dadurch an Interesse gewinnen, dass sie geeignet sind, einen näheren Einblick in die von Hofmann[1]) entdeckte Reaction des Jods auf die disubstituirten Sulfoharnstoffe zu gestatten. Bekanntlich entsteht wenn Jod z. B. auf eine alkoholische Lösung von Diphenylsulfoharnstoff einwirkt unter Ausscheidung von Schwefel Phenylsenföl und jodwasserstoffsaures α-Triphenylguanidin. Hofmann[2]) fasste bereits, vor Auffindung des Carbodipenylimids, die Entschweflung mittelst Jod derart auf, dass er annahm, dass das Jod aus einem Molekül Diphenylsulfoharnstoff ein Mal Schwefelwasserstoff abscheide und dass sich gleichzeitig ein zweites Molekül in seine nähern Bestandtheile Phenylsenföl und Anilin spalte. Das Anilin verschwindet, indem es mit dem Reste des ersten Moleküls zusammentretend die Bildung des Triphenylguanidins vermittelt.

Es wird diese Interpretation durch das Verhalten des Carbodiphenylimids gegen Diphenylsulfoharnstoff vollkommen experimentell bestätigt, so dass die Einwirkung des Jods auf Sulfocarbanilid dargestellt wird durch die Gleichung:

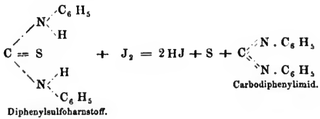
[1]) Diese Berichte II, S. 452.
[2]) Diese Berichte II, S. 457.

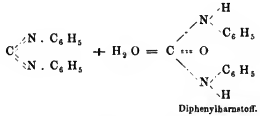


Dyphenylsulfoharnstoff. Carbodiphenylimid. Carbodiphenylimid. Diphenylsulfoharnstoff. Phenylsenföl. Triphenylguanidin.

Uebrigens wurde durch direkten Versuch dargethan, dass die (nach Gleichung I) gebildete Jodwasserstoffsäure, wie die Salzsäure, die Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Sulfocarbanilid so sehr erleichtert, dass die Reaction schon bei dem Siedepunkt des Alkohols sich rasch vollendet. Es wurde in wenig Benzol gelöstes Carbodiphenylimid mit einer gleichmolekularen Menge von Diphenylsulfoharnstoff (in siedendem Alkohol gelöst) gemischt und dann die berechnete Menge rauchender Jodwasserstoffsäure (2 Mol.) zugesetzt. Im Uebrigen wurde genau wie vorher angegeben verfahren. Die Menge des entstandenen reinen Phenylsenföls (Siedep. 222°) betrug 85 pCt. der theoretisch sich berechnenden. Die Ausbeute an α-Triphenylguanidin, das durch Constatirung der Eigenschaften (Schmelzp. 145°) und Analyse des Chorhydrates (gef. 5.23 pCt. H_2O und 11.13 pCt. Cl, ber. 5.27 und 11.28 pCt.) nachgewiesen wurde, betrug 66 pCt. der von der Theorie geforderten Menge. Auch bei dieser Reaction war eine bemerkenswerthe Quantität von Carbodiphenylimid unter Wasseraufnahme, in Diphenylharnstoff (Schmelzp. 235°) übergegangen.

War die eben erwähnte Erklärung der Reaction des Jods auf Diphenylsulfoharnstoff richtig, so war die Erwartung berechtigt, dass auch bei der Hofmann'schen Reaction wenigstens ein Theil des zunächst gebildeten Carbodiphenylimids (Gleichung I) sich der Einwirkung des Diphenylsulfoharnstoffs entziehen und unter Aufnahme von Wasser in Diphenylharnstoff übergehen würde. In der That lässt sich unter den Reactionsprodukten des Jods auf Diphenylsulfoharnstoff leicht Diphenylharnstoff nachweisen. Eine siedende Alkohollösung von Diphenylsulfocarbamid wurde genau nach der Vorschrift Hofmanns mit alkoholischer Jodlösung behandelt, dann die Reactionsmasse zur Entfernung des gebildeten Phenylsenföls und Triphenylguanidins anhaltend mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgekocht, der noch etwas Jod enthaltende Rückstand hierauf mit siedendem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung um derselben mitgelöstes Jod und Schwefel zu entziehen mit Kupferpulver gekocht. Beim Erkalten schossen farblose, prismatische Krystalle an, die alle Eigenschaften des Diphenylharnstoffes besassen (Schmelzpunkt 235°). Beim stärkeren Erhitzen desselben entwickelten sie Kohlensäure und entstand Triphenylguanidin. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wurde aus dem Harnstoff Phenylcyanat erhalten. Ein Theil des Diphenylsulfoharnstoffs war mithin durch die alkoholische Jodlösung unter Abspaltung von H_2S und Anlagerung von H_2O verändert worden im Sinne der Gleichungen:

I. 

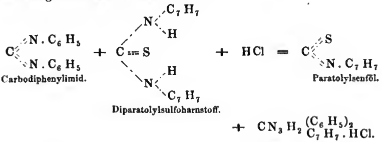
II. 

Nach der Ausbeute an Diphenylharnstoff zu schliessen tritt allerdings diese Reaction sehr zurück im Vergleich mit derjenigen die die Bildung des α-Triphenylguanidins veranlasst.

Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Ditolylsulfoharnstoff.

Wie Merz und ich[1]) gezeigt haben, wird der Ditolylwasserstoff (Para) weit schwieriger durch Säuren gespalten als die entsprechende Phenylverbindung. Beim Sieden mit concentrirter Salzsäure liefert es nur höchst geringe Mengen von Tolylsenföl. Carbodiphenylimid dagegen hat die Eigenschaft bei Gegenwart von Salzsänre, dem Ditolylharnstoff leicht ein Mol. Tolnidin zn entziehen, indem neben Tolyldiphenylguanidin Paratolylsenföl entsteht. Wird eine Mischung von gleichen Molekülen Diparatolylsulfocarbamid, Salzsänre und Carbodiphenylimid mit Alkohol etwa 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser versetzt nnd abdestillirt, so geht reichlich Paratolylsenföl über, während im Rückstand sich das Chlorhydrat eines Tolylphenylguanidins findet.

Das durch Destillation gereinigte Paratolylsenföl (gef. 21.32 pCt. ber. 21.48 pCt. Schwefel) besass den charakteristischen Anisgeruch, krystallisirte in langen, bei 26° schmelzenden Nadeln und destillirte bei 236°. Mit Paratoluidin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, lieferte es Ditolylsulfoharnstoff, der den richtigen Schmelzpunkt (176°) zeigte. Die ersten bei der Destillation des Senföls übergehenden Tropfen waren anch bei sehr niedriger Temperatnr nicht znm Erstarren zu bringen, ihr Geruch erinnerte mehr an den des Phenylsenföls nnd sie lieferten durch Zusatz von Anilin nach fraktionirter Krystallisation einen Sulfoharnstoff, der die Form und den Schmelzpunkt (145°) des Diphenylsulfoharnstoffs besass. Die Menge des wahrscheinlich dnrch eine secundäre Reaction entstandenen Phenylsenföls war übrigens eine sehr geringe, so dass die Reaction jedenfalls ausgedrückt werden darf durch:



Carbodiphenylimid. Diparatolylsulfoharnstoff. Paratolylsenföl. Diphenyltolylguanidin.

Einwirkung von Carbodiphenylimid auf Diphenylharnstoff.

Wird eine Mischung der beiden Verbindungen im Oelbade erhitzt, so beginnt schon unter 150° die Reaction; bei höherer Tempe-

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 583 u. ff.

ratur destillirt dann ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, das den furchtbaren Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Phenylcyanates besitzt. Den Siedepunkt fand ich wie Hoffmann zu 163°. Mit Ammoniak erstarrte es unter beträchtlicher Erwärmung zu Monophenylharnstoff, der aus Wasser in farblosen breiten Nadeln anschoss, die bei 144° [1]) schmolzen. Mit Anilin lieferte das so dargestellte Phenylcyanat, bei 235° schmelzenden Diphenylharnstoff. Durch Ausziehen des Destillationsrückstandes mit verdünnter Salzsäure konnten leicht beträchtliche Mengen von α-Triphenylguanidin gewonnen werden. Die Basis wurde, wie öfters erwähnt, charakterisirt. Platingehalt des Doppelsalzes 19.98 pCt. ber. für

$$2 C_{19} H_{17} N_3 . HCl . PtCl_4 : 20.06 \text{ pCt. Pt.}$$

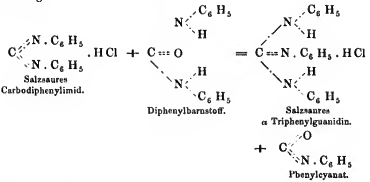
Wie die Einwirkung des Carbodiphenylimids auf Diphenylsulfoharnstoff durch die Gegenwart von Salzsäure erleichtert wird, so auch diejenige auf den Diphenylharnstoff. Wird salzsaures Carbodiphenylimid [2]) mit Diphenylharnstoff innig gemischt und das Gemenge im Oelbade erhitzt, so tritt schon bei 140° lebhafte Reaction ein, die Masse verflüssigt sich und es entwickelt sich der durchdringende Geruch des Phenylcyanates. Nach einstündigem Erhitzen auf 140—150° ist die Einwirkung vollständig. Das gebildete Phenylcyanat hatte den richtigen Siedepunkt (163°), lieferte mit Anilin Carbanilid (Schmp. 235°) und erstarrte mit Ammoniak zu Monophenylharnstoff. Letzterer wurde nachgewiesen durch Beobachtung der Eigenschaften (Schmp. 145°) und das Verhalten zu Anilin, welches ihn beim Erhitzen auf 170° unter Ammoniakentwicklung in Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) verwandelte.

Durch Auskochen der Reactionsmasse mit Wasser wurde salzsaures α-Triphenylguanidin in reichlicher Menge (71 pCt. der berechneten) gewonnen. Das Salz hatte alle Eigenschaften, die der reinen Verbindung zukommen. Wassergehalt 5.38 pCt. berechnet für $C_{19} H_{17} N_3 . HCl + H_2 O$ 5.27 pCt.

[1]) Da ich keine Angabe über den Schmelzpunkt des Monophenylharnstoffs in der Literatur vorfand, stellte ich die Verbindung dar aus Kaliumcyanat und salzsaurem Anilin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, hierauf aus Alkohol, wurden Krystalle erhalten, die dann den unveränderlichen Schmelzpunkt von 144—145° besassen. Auch ein aus, nach gewöhnlicher Methode gewonnenem, Phenylcyanat und Ammoniak erhaltenes Präparat schmolz bei derselben Temperatur.

[2]) Früher habe ich das salzsaure Carbodiphenylimid nur in Form eines weissen krystallinischen Niederschlags erhalten. Leitet man längere Zeit Salzsäure in eine nicht zu concentrirte Benzollösung des Carbodiphenylimids, dann geht der anfangs entstandene Niederschlag, offenbar durch die bei dem Vorgang nachweisbar entwickelte Wärme, wieder in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt dann das salzsaure Carbodiphenylimid in Form von glas- bis diamantglänzenden Nadeln, die oft zu dickprismatischen Aggregaten vereinigt sind.

Der Schmelzpunkt[1]) des Chlorhydrates wurde zu 241° gefunden. Die aus dem Salz abgeschiedene Basis erwies sich mit dem α-Triphenylguanidin identisch. Die Reaction ist auszudrücken durch die Gleichung:



Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf Diphenylharnstoff.

Alle Bildungsweisen des Triphenylguanidins sind, wie sich leicht nachweisen lässt, in letzter Instanz auf die Addition von Anilin an Carbodiphenylimid zurückzuführen. Eine Ausnahme scheint die von Merz und mir[2]) gefundene Reaction zu machen, nach welcher Triphenylguanidin in sehr reichlicher Menge entsteht, wenn Phosphortrichlorür auf eine Mischung von Anilin und Diphenylharnstoff einwirkt. Hier scheint eine einfache Substitution eines Atoms O des Harnstoffs durch den Rest $= NC_6H_5$ des Anilins vorzuliegen. Nach den gemachten Erfahrungen hielt ich es indessen für wahrscheinlich, dass die Reaction in der Weise erfolge, dass sich unter dem Einfluss des Phosphortrichlorürs, zunächst aus dem Diphenylharnstoff ein Molekül H_2O abspalte, Carbodiphenylimid entstehe, an welches sich dann das Anilin unter Guanidinbildung anlagere. Zur Prüfung dieser Vermuthung liess ich auf Diphenylharnstoff allein Phosphortrichlorür einwirken. Allerdings erhielt ich als Reactionsprodukt nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, Carbodiphenylimid, sondern es traten statt dessen α-Triphenylguanidin und Phenylcyanat auf. Nichtsdestoweniger stimmt auch dieses Resultat, wie später gezeigt werden wird, mit meiner Interpretation der Phosphortrichlorürreaction überein. Ueberschüssiger Dreifachchlorphosphor und Diphenylharnstoff wurden

[1]) Nachträglich habe ich den Schmelzpunkt des salzsauren α-Triphenylguanidins bestimmt. Präparate der verschiedensten Abstammung schmolzen bei derselben Temperatur 241—242°. Vor dem Schmelzen sublimirt das Salz in Form feine weisser Nadeln, die, den Reactionen nach, die unveränderte Verbindung sind.

[2]) Diese Berichte II, S. 621.

im geschlossenen Rohre zunächst auf 130° erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Reaction nur unvollständig, dagegen durchgreifend als 4—5 Stunden auf 145—150° erhitzt wurde. Die Versuchsröhren, die sich ohne Druck öffneten, enthielten eine etwas dunkel gefärbte breiartige Masse, die an kaltes Benzol Phenylcyanat[1]) abgab. Letzteres wurde, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften, durch Destillation isolirt. Siedepunkt 163°. Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Monophenylharnstoffs 144°. Ein Theil des Phenylcyanats blieb offenbar mit dem Phosphortrichlorür verbunden, oder in demselben gelöst, zurück. Wenigstens trat, als das in Benzol Unlösliche auf dem Wasserbade zur Vertreibung des überschüssigen Phosphortrichlorürs erhitzt wurde, der durchdringende Geruch nach Phenylcyanat auf und lieferte der Rückstand mit Ammoniak noch merkliche Mengen von Monophenylharnstoff. Zieht man den nach Vertreiben des Phosphortrichlorürs bleibenden Rückstand mit Wasser aus, so wird eine reichliche Krystallisation von Triphenylguanidinchlorhydrat erhalten. Dasselbe hatte alle Eigenschaften, den richtigen Wassergehalt (gef. 5.22, ber. 5.27 pCt. H_2O) und Schmelzpunkt (241°). Die abgeschiedene Basis schmolz bei 145°. Das Platindoppelsalz derselben enthielt 19.92 pCt. Platin. Die Formel

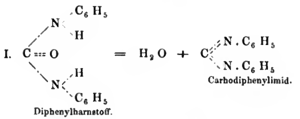
$$2(C_{19}H_{17}N_3 . HCl) . PCl_4$$

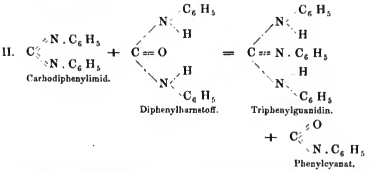
verlangt 20.06 pCt.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf den Diphenylharnstoff ist offenbar in jeder Beziehung analog der Einwirkung des Jods auf den Diphenylsulfoharnstoff. Das Jod spaltet H_2S das Phosphortrichlorür H_2O aus dem betreffenden Harnstoff ab und in beiden Fällen entsteht Carbodiphenylimid, das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilin sich mit demselben zu α-Triphenylguanidin verbindet[2]). Ist kein Anilin vorhanden, so wirkt das entstandene Carbodiphenylimid auf noch intakten Diphenylsulfoharnstoff oder Diphenylharnstoff ein, entzieht ein Molekül Anilin, sich damit zu α-Triphenylguanidin verbindend, und lässt als Rest des resp. Harnstoffs im ersteren Falle Phenylsenföl, im letzteren Phenylcyanat auftreten. Die Salzsäure, die durch Umsetzung des Phosphortrichlorürs mit dem aus Diphenylharnstoff abgespaltenen Wasser entsteht, muss, wie oben gezeigt, die Spaltung noch intakten Diphenylharnstoffs erleichtern. Die Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf Diphenylharnstoff findet somit ihren Ausdruck in den Gleichungen:

[1]) Der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Phenylcyanates hinterblieb, besass einen ausgesprochenen Geruch nach Benzonitril. Möglicherweise reducirt Phosphortrichlorür Phenylcyanat zu Isocyanphenyl, welches dann in Benzonitril übergeht.

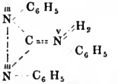
[2]) Einwirkung von Jod auf eine Mischung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin (Hofmann l. c.), von Phosphortrichlorür auf eine solche von Diphenylharnstoff und Anilin.





Nach diesen Resultaten glaube ich berechtigt zu sein die Bildung von Triphenylguanidin aus Diphenylharnstoff und Anilin, bei Gegenwart von Phosphortrichlorür, ebenfalls auf die Addition von Anilin an zunächst gebildetes Carbodiphenylimid zurückzuführen.

Der Gedanke liegt nahe den vielfachen Beziehungen des Carbodiphenylimids zum α-Triphenylguanidin in einer Constitutionsformel Ausdruck zu geben. So würde z. B. die Struktur

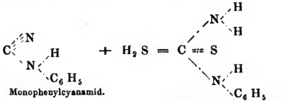


für das α-Triphenylguanidin sich mit allen seinen Bildungs- und Umsetzungsverhältnissen in Einklang bringen lassen, namentlich auch den früher von mir constatirten, durch Verdampfen bewirkten Zerfall in Carbodiphenylimid und Anilin analog erscheinen lassen der Zersetzung derjenigen Verbindungen, welche fünfwerthigen Stickstoff enthalten. Da indessen die Berechtigung obiger Formel experimenteller Prüfung fähig ist, behalte ich mir vor nach Vollendung der in Aussicht genommenen Versuche auf dieselbe zurückzukommen.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Cyananilid.

Das Carbodiphenylimid zeigt in seinen Reactionsverhältnissen grosse Uebereinstimmung mit dem Cyananilid (Monophenylcyanamid).

Um die Analogie vollständiger zu machen habe ich Hrn. Adolf Weber veranlasst das Verhalten des Cyananilids zu Schwefelwasserstoff zu prüfen, welcher sich bekanntlich mit dem Carbodiphenylimid schon in der Kälte zu Diphenylsulfoharnstoff verbindet. Wird in eine Benzollösung von Cyananilid (dargestellt durch Einwirkung von Chlorcyan auf eine Lösung von Anilin in Aether) bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff geleitet, so krystallisirt schon während des Einleitens Monophenylsulfoharnstoff aus. Eine grössere Quantität wird noch durch Eindampfen der Lösung gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser besitzt die entstandene Verbindung alle Eigenschaften die dem reinen Monophenylsulfoharnstoff zukommen, wie durch genaue Vergleichung mit einem aus Phenylsenföl und Ammoniak gewonnenen Präparate festgestellt wurde. Der Schwefelgehalt entsprach der Formel $C_7 H_8 N_2 S$ (gef. 20.73 pCt., ber. 21.05 pCt.) Die Reaction wird ausgedrükt durch die Gleichung



Monophenylcyanamid. Monophenylsulfoharnstoff.

Die Anlagerung des Schwefelwasserstoffs erfolgt in derselben Weise wie an Benzonitril (Thiobenzamid) an Cyangas (Rubean und Flaveanwasserstoff) und wahrscheinlich wie an Cyanamid (Sulfoharn stoff).

221. W. Weith: Notiz über einfache Darstellung disubstituirter Harnstoffe.

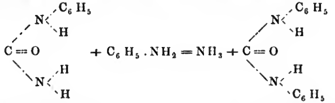
(Eingegangen am 27. Mai.)

Das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Darstellung disubstituirter Harnstoffe ist nichts anderes als eine Modification der von Baeyer[1]) zur Darstellung des Diphenylharnstoffes angegebenen Methode. Während Baeyer gewöhnlichen Harnstoff auf Anilin einwirken lässt, wende ich den weit leichter darstellbaren Monophenylharnstoff als Ausgangsmaterial an. Derselbe liefert beim Erhitzen mit Anilin quantitativ Ammoniak und Diphenylharnstoff[2]). Um Monophenylharn-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 131, 251.

[2]) Die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Nachweisung des Monophenylharnstoffs hat kürzlich Hr. Michler mit meiner Einwilligung mitgetheilt. (Diese Berichte IX, 716.)

stoff zu erhalten, wird Anilin (1 Mol.) in der berechneten Menge Salzsäure (1 Mol.) aufgenommen und die Lösung dann mit der äquivalenten Quantität von Kaliumcyanatlösung versetzt. Der ausgeschiedene und scharf getrocknete Monophenylharnstoff wird mit (1 Mol.) Anilin so lange auf 180—190° erhitzt, als noch Ammoniak sich entwickelt. Die erkaltete strahlig-krystallinische Reactionsmasse wird zur Entfernung von etwa unverändertem Monophenylharnstoff oder Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann mit heissem Wasser und schliesslich mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der so erhaltene Diphenylharnstoff ist für viele Verwendungen genügend rein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn in Form der charakteristischen Prismen vom Schmelzpunkt 235°. Es zeigte die Verbindung alle Eigenschaften und Reactionen, die dem reinen Diphenylharnstoff zukommen. Bei der Spaltung mit Salzsäure lieferte er Kohlensäure und Anilin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelte er Kohlensäure und gab α-Triphenylguanidin. Durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrit konnte leicht Phenylcyanat gewonnen werden, dasselbe wurde als solches constatirt durch den Geruch, Siedepunkt 163° (corr.), durch die Bildung von Monophenylharnstoff (Schmelzp. 144.5°) beim Zusammentreffen mit Ammoniak; von Diphenylharnstoff (Schmelzp. 235°) bei der Vereinigung mit Anilin u. s. w. Die Ausbeute ist sehr günstig, so wurde z. B. aus 35 Gr. Monophenylharnstoff 52.5 Gr. Carbanilid gewonnen, entsprechend 96.3 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Die Reaction entspricht vollständig dem von Merz und mir[1]) beobachteten Uebergang des Monophenylsulfoharnstoffs in Diphenylsulfoharnstoff:



Monophenylharnstoff. Diphenylharnstoff.

Auch andere aromatische disubstituirte Harnstoffe sind leicht nach derselben Methode darstellbar. So geht der Monotolylharnstoff (Parareihe) beim Erhitzen mit Paratoluidin schon bei 150—170° in Ditolylharnstoff über. Unter Einhaltung des erwähnten Verfahrens wurden z. B. aus 8 Gr. Monotolylharnstoff 12.4 Gr. Ditolylharnstoff erhalten, entsprechend 97.3 pCt. der Theorie. Der so dargestellte Ditolylharnstoff krystallisirte aus Alkohol in farblosen, flimmernden, breiten, benzoësäureähnlichen Nadeln. Der Schmelzpunkt verschiedener Krystallisationsfraktionen wurde übereinstimmend zu 255° gefunden.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 583 u. ff.

Die Analyse ergab:

		Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2O$
Kohlenstoff:	74.85	75.00 pCt.
Wasserstoff:	6.90	6.76 -

Durch Einwirkung von Paratoluidin und Phosphortrichlorür konnten aus dem Ditolylharnstoff leicht reichliche Mengen des früher von Merz mir beschriebenen Tritolylguanidins gewonnen werden.

Zürich, März 1876, Universitätslaboratorium.

222. Alex. Naumann: Ueber Zersetzung des Chloralhydrats durch Wärme.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Auf der Suche nach gasförmigen dissociationsfähigen Körpern, welche sich mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit vertragen, prüfte ich auch das Chloralhydrat. Hierbei ergab sich die Nichtflüchtigkeit des Chloralhydrats in unzersetztem Zustand. Gasdichtebestimmungen mit dem Hofmann'schen Apparat für die Temperaturen des Wasserdampfs und des Alkoholdampfs, bei welchen nach $\frac{1}{4}$stündigem Erwärmen keine weitere Senkung der Quecksilbersäule eintrat, lieferten die nachstehenden Ergebnisse:

Dichte der dem Chloralhydrat entstammenden Gase.

Substanzmenge g	Temperatur	Druck mm	Volum CC.	Dichte gefunden	Dichte berechnet für $(C_2HCl_3O) + (H_2O)$	Dichte berechnet für $(C_2H_3Cl_3O_2)$
0.2205	100°	450.5	136.7	2.81	2.86	5.72
0.0520	78.5°	162	85.8	2.83		

Beim Abkühlen entstanden an der Vacuumwand Flüssigkeitsstreifen, welche erst unter 40° zu krystallisiren anfingen.

Ueberschüssiges Chloralhydrat zeigte im Vacuum zwischen 6° und 14° nur von 1.5mm bis 3mm gehende Spannungen. Bei 20° liegt die Spannung jedenfalls noch unter 6mm, wie ein Abkühlungsversuch nach vorgängigem längeren Erhitzen auf 35° lehrte.

Da nach obigen Dampfdichtebestimmungen die Spaltung des Chloralhydrats in zwei gasförmige Moleküle schon bei 78° vollständig ist, so darf man, in bei dem carbaminsauren Ammonium von mir[1])

[1]) Diese Berichte IV, 780.

früher ausgeführter Weise, schliessen, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur das Chloralhydrat nicht unzersetzt in Gasform übergehen kann.

Bei höheren Temperaturen wurde eine constante Zersetzungsspannung des Chloralhydrats selbst nach längerer Zeit noch nicht erreicht, wie die nachstehenden vier bei den Dampftemperaturen des Aethers, des Schwefelkohlenstoffs und des Alkohols durchgeführten Versuchsreihen erweisen. Die unter „Dauer" angegebenen Zeiten liegen zwischen der betreffenden Ablesung und der nächstvorhergehenden:

Zersetzungsspannungen des Chloralhydrats.

Temperatur	Dauer	Spannung	Volum des Vacuums	Eingebrachte Substanzmenge
35°	10 Min.	11.5 mm	62.3 CC. bis 63 CC.	0.052 g.
35°	10 Min.	12 mm		
35°	10 Min.	15 mm		
35°	10 Min.	16 mm		
34.9°	15 Min.	12.5 mm	63.2 CC. bis 64 CC.	
35°	15 Min.	15 mm		
35.1°	15 Min.	16 mm		
35.1°	15 Min.	17 mm		
45.8°	7 Min.	18 mm	65 CC. bis 70 CC.	
45.9°	10 Min.	23 mm		
46°	10 Min.	27.5 mm		
46°	10 Min.	30 mm		
46°	10 Min.	33.5 mm		
46.1°	10 Min	36 mm		
46.1°	10 Min.	38 mm		
46.1°	10 Min.	41 mm		
46.1°	10 Min.	43.5 mm		
46.1°	10 Min.	45 mm		
46.1°	10 Min.	46 mm		
46.15°	10 Min.	47.5 mm		
78°	20 Min.	261 mm	105 CC. bis 110.7 CC.	0.2205 g.
78°	10 Min.	284 mm		
78.2°	10 Min.	296 mm		

Giessen, 28. Mai 1876.

223. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Mai von Hrn. Tiemann.)

Vor einigen Wochen hat der eine von uns mitgetheilt, dass bei Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Phenollösung salicylige Säure entsteht nnd dass ein Aldehydrest in gleicher Weise auch in das Molecül anderer Phenole eingeführt werden kann.

Die Bildung des Salicylaldehyds wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5ONa + 3NaHO + CHCl_3$$
$$= C_7H_5O_2Na + 3NaCl + 2H_2O.$$

Salicylige Säure ist inzwischen auf obige Weise in grösserer Menge von uns dargestellt worden.

Bei häufig wiederholten Versuchen gelang es jedoch nie, Phenol glatt in Salicylaldehyd umzuwandeln, und auch wenn man etwa unzersetztes Phenol vollauf in Rechnung brachte, blieb die Menge der gebildeten salicyligen Säure noch erheblich hinter der aus der obigen Gleichung berechneten zurück. Dieser Umstand, sowie das Auftreten eigenthümlicher Farbenerscheinungen während der Einwirkung von Chroroform auf die alkalische Phenollösnng liessen alsbald ersehen, dass salicylige Säure nicht die einzige Verbindung ist, welche unter den erwähnten Bedingungen gebildet wird.

Analoge Beobachtungen wurden auch bei den mit anderen Phenolen angestellten Versuchen gemacht.

Es mussten mithin neben der obigen, die Bildung von Aldehyden veranlassenden, und wie es scheint, typischen Reaction noch andere chemische Processe verlaufen. Die Kenntniss der letzteren war aber für die gedeihliche Förderung unserer Arbeit, welche eine möglichst eingehende und rasche Erforschnng der aus den bekannten Phenolen darstellbaren Aldehyde anstrebt, von grösster Wichtigkeit, und da wir unter einfachen Bedingungen am ersten hoffen durften, diese Verhältnisse klar zu stellen, so haben wir das Phenol *par excellence* nach der soeben angedeuteten Richtung hin einem erneuten Studium unterworfen.

Lässt man 15 Theile Chloroform allmählich und unter fortwährendem Schütteln in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 10 Theilen Phenol und 20 Theilen Natriumhydrat in 30—35 Theilen Wasser fliessen, so findet sofort Einwirkung statt. Die im Anfang schwach gelbe Flüssigkeit färbt sich vorübergehend blau- oder rothviolett, und zuletzt dauernd tiefroth. Die Temperatur steigt dabei bedentend und es ist nothwendig, den Kolben, in welchem die Operation ausgeführt

wird, mit einem Rückflusskühler zu versehen, um ein Abdestilliren des nicht sofort zur Wirkung kommenden Chloroforms zu verhüten. Man führt die Einwirkung durch halbstündiges Kochen zu Ende, destillirt danach geringe Mengen unzersetzten Chloroforms ab und fügt schliesslich Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, wodurch ein dickflüssiges, roth gefärbtes, deutlich nach Salicylaldehyd riechendes Oel gefällt wird. Lässt man in die von Neuem zum Sieden erhitzte Flüssigkeit Wasserdämpfe eintreten, so destilliren salicylige Säure und unzersetztes Phenol über, welche durch Auflösen in Aether und Ausschütteln mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit von einander getrennt werden können, und in dem Kolben bleibt eine schwach gelbroth gefärbte Flüssigkeit neben einem tief dunkelrothen, beim Erkalten zu einer spröden Masse erstarrenden Harze zurück. Man filtrirt noch heiss durch ein genässtes Filter und trennt so das bei höherer Temperatur weiche und ölartige Harz von der wässerigen Lösung.

Paroxybenzaldehyd. Schüttelt man das Filtrat nach dem Erkalten mit Aether, so nimmt letzterer eine Verbindung auf, welche beim Verdunsten desselben in sternförmig gruppirten, meist gelb oder gelbroth gefärbten Nadeln zurückbleibt. Dieselben lösen sich unschwer schon in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Substanz wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium vollständig entzogen, ohne dass dabe eine schwerlösliche Doppelverbindung entsteht. Der Körper ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht in rein weissen Nadeln zu erhalten, seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Unter dem Einfluss oxydirender Agentien, am leichtesten bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydrat, geht die Substanz in Paroxybenzoësäure über.

Die Verbindung wird durch das im Vorstehenden beschriebene Verhalten als Paroxybenzaldehyd charakterisirt, welcher vor einigen Monaten von Hrn. Bücking[1]) zuerst aus Anisaldehyd dargestellt worden ist.

Die Elementaranalyse des aus Phenol gewonnenen Paroxybenzaldehyds führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_7	83	68.85	68.72
H_6	6	4.92	5.17
O_2	32	26.23	—
	122	100.00	

[1]) Bücking, diese Ber. IX, 527.

Absolut reiner Paroxybenzaldehyd schmilzt bei 115—116°, also einige Grade höher, als dies Hr. Bücking angegeben hat, und besitzt einen, wenn auch nur schwachen, so doch charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch.

In der obigen die Bildung von Salicyl- und Paroxybenzaldehyd veranlassenden Reaction erkennt man sofort ein Analogon des von Kolbe erforschten chemischen Processes, welcher die Darstellung von Salicyl- und Paroxybenzoësäure ermöglicht. Die zuletzt genannten Säuren entstehen, wenn Kohlensäure bei höherer Temperatur auf Phenolalkaliverbindungen einwirkt.

Chloroform wird durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in Ameisensäure umgewandelt, und diese, sowie Kohlensäure kann man als verschiedene und zwar aufeinander folgende Oxydationsstufen ein und desselben Kohlenwasserstoffs, des Grubengases, auffassen. Während nun Kohlensäure die Phenolalkaliverbindungen in Salicyl- und Paroxybenzoësäure überführt, veranlasst die sauerstoffärmere Ameisensäure (d. i. also Chloroform in Gegenwart überschüssigen Alkalis wirkend) die Bildung der entsprechenden Aldehyde aus denselben.

Paroxybenzoësäure entsteht und zwar neben Salicylsäure, wenn man das Kaliumsalz des Phenols anwendet; aus dem Natriumsalz erhält man unter sonst gleichen Bedingungen ausschliesslich Salicylsäure.

Man durfte danach erwarten, dass die verschiedenen Alkalien auch auf die vorwiegende Bildung entweder von Paroxybenz- oder Salicylaldehyd von bestimmendem Einfluss seien würden. Unsere Versuche haben diese Voraussetzung jedoch nicht bestätigt. Bei Anwendung sowohl von Natrium- als auch von Kaliumhydrat entsteht neben Salicylaldehyd Paroxybenzaldehyd, und die Bildung einer grösseren oder geringeren Menge der einen oder anderen Verbindung ist nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen weit mehr von bestimmten Temperatur- und Concentrationsverhältnissen als von der Natur der bei der Reaction in Anwendung kommenden Alkaliverbindung abhängig.

Was nun schliesslich das bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösung entstehende tiefrothe Harz anbetrifft, so bildet sich dasselbe in desto grösserer Menge, je concentrirter die angewandte Alkalilauge ist und je höher man die Temperatur während der Einwirkung steigert.

Nun hat Guareschi[1]) bereits vor einigen Jahren mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate Rosolsäure entsteht. Der genannte Forscher hebt hervor, dass diese

[1]) Guareschi, diese Ber. V, 1055.

Reaction eine sehr empfindliche sei und zweckmässig zum Nachweis minimaler Mengen von Phenol verwandt werden könne.

Wennschon die Identität der mit dem Namen Rosolsäure belegten rothen Farbstoffe, welche verschiedenen Quellen entstammen, durchaus nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, so darf man doch aus den Untersnchungen von Dale und Schorlemmer[1]) mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern, dass die nach der Methode von Kolbe und Schmitt aus reinem Phenol und Oxalsäure dargestellte Rosolsäure nach der Formel $C_{20} H_{14} O_3$ znsammengesetzt ist.

Eine Verbindung von dieser Znsammensetzung kann aber unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel aus Phenol nnd salicyliger Säure nach der Gleichnng:

$$2 C_7 H_6 O_2 + C_6 H_6 O = C_{20} H_{14} O_3 + 2 H_2 O.$$

entstehen.

Bei dem von uns beschriebenen Processe haben salicylige Säure und Phenol vollauf Gelegenheit aufeinander zn reagiren, und es braucht nicht noch besonders hervorgehoben zu werden, dass starke Alkalilauge wasserentziehend wirken kann[2]).

In der That verhält sich die oben erwähnte, rothe, harzige Verbindung fast genau wie der von Dale und Schorlemmer beschriebene Farbstoff, nnd obgleich wir aus dem Harze bis jetzt krystallisirte Rosolsäure nicht isolirt haben, so zweifeln wir doch nicht mehr daran, dass dieselbe nnter den angegebenen Bedingungen entsteht. Wir werden uns erlauben, hierüber der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.

Die von Guareschi beobachtete Bildung von Rosolsäure findet in der im Vorhergehenden erläuterten Weise ihre einfachste Deutung, und auch die Umwandlung von Phenol in Rosolsäure bei Einwirkung von Oxalsäure nnd Schwefelsäure beruht voraussichtlich auf derselben oben angeführten Reaction, da aus Oxalsäure bei höherer Temperatur stets Ameisensäure gebildet werden und letztere, besonders im Entstehnngszustande, einen Theil des vorhandenen Phenols in salicylige Säure überführen kann, welche sich mit dem noch unzersetzten Phenol unter Wasserabspaltnng zu Rosolsäure verbindet. Ein solcher Verlauf des Processes ist um so wahrscheinlicher, da, wie Fresenius[3])

[1]) Dale nnd Schorlemmer, diese Ber. IV, 574, 971. Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 279 (vornehmlich 291).

[2]) Bei dieser Gelegenheit mag eine im ersten Augenblick auffallende, vielleicht nicht allgemein bekannte und in letzterer Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium häufig beobachtete Reaction, welche ebenfalls auf der wasserentziehenden Wirkung starker Alkalilaugen beruht, einen Platz finden. Wenn man nämlich Acetylverbindungen z. B. Aceteugenol, Acetvanillinsäure etc. bei Gegenwart von Alkohol durch Alkalien verseift, so tritt vorübergehend stets Essigäther auf, welcher unter dem Einflusse der Alkalilauge erst nach einiger Zeit vollständig zersetzt wird.

[3]) Fresenius, J. pr. Chemie, 2. Folge, V, 184.

gefunden hat, Oxalsäure sich bei dem zuletzt erwähnten Darstellungsverfahren der Rosolsäure gegen Ameisensäure vertauschen lässt, ohne dass dadurch das Resultat ein anderes wird[1]).

---

224. Hugo Schiff: Schwefelkohlenstoff als Conservirungsmittel.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Zur Bestätigung der Erfahrungen, welche Ph. Zöller in diesen Berichten Bd. IX, S. 707 dargelegt hat, bespreche ich im Nachfolgenden einige Versuche, welche zeigen, dass Schwefelkohlenstoffdampf sogar auf längere Zeit hinaus conservirend wirkt.

Mit Berücksichtigung der Beobachtung von Cloëz (1866), dass stark schwefelkohlenstoffhaltige Luft auf kleinere Thiere nach kurzer Zeit tödtlich wirkt, hatte mein Freund Eduard Beccari, welcher inzwischen durch seine Reisen in Borneo und Neu-Guinea bekannt geworden ist, im Sommer 1868 in meinem Laboratorium Versuche angestellt, um die Seidenraupenlarven durch dieses Mittel rasch und bei mittlerer Temperatur zu tödten. Die Tödtung bei gewöhnlicher Temperatur war nämlich insofern erwünscht, als die gewöhnlich in Anwendung kommende höhere Temperatur (kochendes Wasser, Dampf oder heisse Luft) öfters das Abhaspeln der Cocons erschwert und auch wohl auf die Qualität des Produkts von Einfluss ist. In grosse, mit breiten Glasstopfen verschlossene Flaschen wurden die Cocons und zugleich, in einem mit Watte leicht verstopften Reagenzrohr, ein wenig Schwefelkohlenstoff gebracht. Bei solchen Laboratoriumsversuchen wurde der Zweck nach 1—2 Stunden erreicht. Im Verein mit G. Uzielli und mittelst eines besonders dazu construirten Apparates wurden dann Versuche in grösserem Maassstabe angestellt, bei welchen die schwefelkohlenstoffhaltige Luft mittelst einer Blasevorrichtung von unten her in grössere, mit Cocons gefüllte Blechcylinder eingeführt wurde; hierbei ergab sich, dass das Verfahren in der Technik auf mannigfache Schwierigkeiten stosse.

Von diesen Versuchen waren mehrere Flaschen mit zum grossen Theil aufgeschnittenen Cocons im Laboratorium unbeachtet stehen geblieben, und nach mehr als einem halben Jahre zeigten sich die todten Würmer vollkommen unverändert und ohne jede Spur von Zersetzung.

[1]) Die obige Annahme wird durch Versuche, welche Hr. Liebermann inzwischen veröffentlicht hat, ebenfalls bestätigt. Hr. Liebermann hat durch Erhitzen eines Gemisches aus Phenol und Salicylaldehyd mit Schwefelsäure krystallisirte Rosolsäure dargestellt, welche mit der aus Oxalsäure und Phenol gewonnenen allem Anschein nach identisch ist.

Einige aufgeschnittene Frösche, welche zu physiologischen Versuchen gedient hatten, wurden dann in ähnlicher Weise in, mit wenigen Cubikcent. CS^2 beschickte Stöpselgläser gebracht und erhielten sich während des Sommers 1869 ohne irgend welches Anzeichen von Fäulniss.

Im Mai 1869 hatte ich, gelegentlich des Besuchs der Borsäurefumarolen, einige von den in der toskanischen Maremma vorkommenden, 35—45 Ctm. langen Eidechsen gefangen, und eine davon war auf dem Transport durch Erstickung zu Grunde gegangen. Sie wurde unverletzt mit etwas CS^2 in ein Glasgefäss gebracht. Nach etwa einem Jahre war die grüne Hautfarbe des Thiers schmutzig graugrün, es hatte sich etwas Flüssigkeit am Boden des Gefässes gesammelt, aber so erhielt sich die Eidechse unverändert, und so steht sie heute, während ich diese Zeilen schreibe, also nach vollen sieben Jahren, wohl erhalten vor mir auf dem Tische. Etwas CS^2 befindet sich noch unterhalb der angesammelten wässrigen Flüssigkeit.

Zu derselben Zeit wurden Hühnergedärme mit wenig Wasser überdeckt, etwas CS^2 zugesetzt und das Gefäss mit einem eingefetteten Stopfen verschlossen. Seit 1872 ist das Gefäss nicht geöffnet worden. Auch dieses Präparat steht heute, nach sieben Jahren, vor mir; die Därme haben eine gleichmässig schiefergraue Farbe angenommen, sie sind durch Infiltration von Wasser ein wenig angeschwollen und anscheinend weicher, sonst aber unverändert und namentlich ohne Spur von Fäulnissgeruch. Es ist kein CS^2 mehr sichtbar, noch durch den Geruch bemerkbar; die goldgelbe wässrige Flüssigkeit besitzt den nicht unangenehmen Geruch von concentrirtem Eiweisspepton. Diesem Präparat habe ich jetzt ein Gramm Salicylsäure zugesetzt.

Aehnliche Verhältnisse zeigte ein etwa 200 Gramm schweres, fingerdickes Stück mageren Ochsenfleisches. Nach mehreren Monaten hatte sich eine wässrige Flüssigkeit am Boden des Gefässes angesammelt, aber es war durchaus kein Fäulnissgeruch bemerkbar, es gab beim Abkochen eine normale Fleischflüssigkeit und das Fleisch selbst wurde von einem Hunde anstandslos verzehrt.

Ein Fink, welcher Anfangs 1871 bei den Versuchen über die physiologische Wirkung des Paraconiins als eines der ersten Opfer gefallen war, wurde ebenfalls unverletzt mit etwas CS^2 in ein Pulverglas gebracht und war im August 1873, also nach $2\frac{1}{2}$ Jahren, vor jeder Spur von Zersetzung bewahrt geblieben. Späterhin hat sich dieses Präparat nicht mehr vorgefunden.

An und für sich hatte dieser Gegenstand für mich kein besonderes Interesse und gerade diesem Umstand ist es zu danken, dass die Präparate unbeachtet blieben, in Vergessenheit geriethen und zwei derselben heute, nach so langer Zeit, inspicirt werden konnten. Auch

würde ich an eine Veröffentlichung dieser vereinzelten Erfahrungen nicht gedacht haben; aber an die ausgedehntere Zöller'sche Versuchsreihe, in welcher für Thierkörper die Versuchsdauer auf nur etwa einen Monat sich erstreckt, mögen sich meine, mehrere Jahre umfassende Erfahrungen als eine erweiternde Bestätigung recht wohl anschliessen und als solche mögen auch diese Einzelerfahrungen nicht ganz ohne Interesse sein.

Florenz, Ende Mai 1876.

---

225. E. Busse: Die Bestandtheile des Tolubalsams.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Bei Reindarstellung des Harzes, welches den Hauptbestandtheil des Tolubalsams bildet, hat sich mir Gelegenheit zu einer Untersuchung der neutralen Stoffe, sowie der Säuren dieser Drogue geboten und habe ich dadurch die Widersprüche zu heben gesucht, welche frühere Untersuchungen gelassen hatten.

Nach Fremy[1]) enthält der Tolubalsam ausser Harzen Zimmtsäure und Cinnameïn, also falls dieses Cinnameïn dieselbe Zusammensetzung wie das des Perubalsams hat[2]), Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther. Deville erhielt durch Destillation des Balsams mit Wasser ein in Tolen, Benzoësäure und Cinnameïn zerlegbares Oel; dagegen bestreitet Kopp die Anwesenheit von Benzoësäure, Scharling die von Cinnameïn im Tolubalsam[1]). Nach den neuesten Versuchen von Carles[3]) endlich soll in dem Balsam an Säuren nur Zimmtsäure vorhanden sein.

Der Grund, weshalb so verschiedene Resultate erhalten wurden, liegt wohl theilweis darin, dass man bei der Untersuchung Methoden einschlug, welche eine Zersetzung der ursprünglich vorhandenen Produkte herbeiführen mussten. Ich verfuhr daher nach der Methode, welche Kraut bei seiner Untersuchung über den Perubalsam angewandt hat und welche eine solche Zersetzung möglichst vermeidet.

1 Kilo schon stark verharzter Tolubalsam wurde in 2 Liter Aether gelöst, die Lösung von einem geringen Rückstand abfiltrirt und mit 2 Liter Natronlauge (100 Gr. Na^2O enth.) anhaltend geschüttelt. Der abgehobene Aether wurde wiederholt mit neuen Mengen Natronlauge und hierauf mit Wasser gewaschen, bis alle Lauge entfernt war. Nachdem von der so erhaltenen klaren Lösung der Aether im Wasser-

---

[1]) Gmelin's Handbuch 4. Aufl. VII, 1802.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 44, 304.
[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 19, 112.

bade abdestillirt war, blieben 85 Gr. flüssige neutrale Verbindungen zurück, welche, nachdem sie durch längeres Erhitzen im Wasserbade von anhängendem Aether befreit waren, der gebrochenen Destillation unterworfen wurden. Hierbei ging ein sehr kleiner Theil mit Wasser gemengt unter 200° über, ein grösserer zwischen 250° und 300°, die Hauptmenge über 320°. Dieses letzte Produkt setzte beim Stehen in der Kälte eine krystallinische Masse ab, die abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Zimmtsäure zeigte. Um dieses vermuthlich durch Gegenwart von Wasser entstandene Zersetzungsprodukt zu entfernen, löste ich die einzelnen Destillate nochmals in Aether, entsäuerte durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, wusch und entwässerte, nachdem der Aether abdestillirt war, völlig mit Chlorcalcium. Jedes Produkt wurde dann nochmals rectificirt und sofort der Analyse unterworfen. Der Siedepunkt liess sich für das erste Destillat nicht feststellen, bei dem zweiten lag er bei 300°, bei dem dritten über 320°.

1. Destillat. Siedepunkt bis 200°.

0.2125 Gr. gaben 0.1925 Gr. H^2O und 0.659 Gr. CO^2 entsprechend 10.06 pCt. H und 84.57 pCt. C,

woraus sich keine bestimmte Formel ableiten lässt. Das Produkt bildete, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, Benzoësäure und Bittermandelöl und war also vermuthlich verunreinigter Benzylalkohol. Zu einer weiteren Reinigung war die Menge nicht ausreichend.

2. Destillat. Siedepunkt bei 300°.

0.196 Gr. gaben 0.1135 Gr. H^2O und 0.57 Gr. CO^2 was mit der Formel des Benzoësäurebenzyläthers übereinstimmt.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{14}	168	79.24	79.32
H^{12}	12	5.66	6.43
O^2	32	15.10	—
	212	100.00.	

Ein Theil dieser Flüssigkeit mit kaltem, weingeistigen Kali behandelt, schied beim Verdünnen mit Wasser Benzylalkohol ab. Das gebildete Kalisalz liess auf Zusatz von Schwefelsäure eine Säure fallen welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 121° zeigte, also unzweifelhaft Benzoësäure war.

3. Destillat. Siedepunkt über 320°.

Dasselbe hatte ein specif. Gewicht von 1.1145 bei 16°. 0.2081 Gr. gaben 0.1127 Gr. H^2O und 0.6151 Gr. CO^2, was mit der Formel des Zimmtsäurebenzyläthers übereinstimmt.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{16}	192	80.67	80.65
H^{14}	14	5.88	6.01
O^{2}	32	13.45	—
	238	100.00.	

Mit weingeistigem Kali wurde Benzylalkohol erhalten und auf Zusatz von Schwefelsäure fiel eine Säure aus, welche gereinigt, den Schmelzpunkt 133° zeigte, also Zimmtsänre war.

Ich fand demnach im Tolnbalsam dieselben neutralen Körper, welche Krant im Perubalsam nachwies, nur in geringer Menge nnd in anderen Verhältnissen, denn dort wurde hanptsächlich Benzoësäurebenzyläther erhalten, hier bildete die Hanptmenge der Zimmtsäure Benzyläther.

Aus der zum Ausschütteln angewandten Natronlauge wnrde das noch gelöste Harz durch Kohlensäure gefällt nnd abfiltrirt. Dio Lösnng wurde durch Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Säuregemisch in zwei Hälften getheilt.

Der eine Theil wurde durch Kochen mit Kalkmilch an das Kalksalz verwandelt, ans welcher Lösung sich beim Erkalten eine reichliche Menge Salz abschied. Dieses wurde dnrch Umkrystallisiren gereinigt und ergab eine Kalkbestimmnng des bei 100° getrockneten Salzes 10.26 pCt. Ca (Rechn. f. zimmts. Calcium 10.30 pCt. Ca). Die daraus abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 133°, war also Zimmtsäure.

Die von dem schwer löslichen zimmtsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Eindampfen warzenförmige Krystallmassen ab, die durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt wnrden.

0.3142 Gr. des Salzes verloren bei 100° 0.0507 Gr. H^2O nnd gaben beim Glühen 0.0522 Gr. CaO.

	Berechnet für $(C^7H^5O^2)^2Ca . 3H^2O$	Gefunden.
H^2O	16.07	16.04
Ca	11.90	11.85

Die daraus abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpnnkt 120°.5, war also Benzoësäure.

Die Anwesenheit beider Säuren habe ich noch dadurch bewiesen, dass ich die andere Hälfte des Säuregemisches durch Auflösen in Weingeist nnd Behandeln mit Salzsäuregas in die Aethyläther verwandelte nnd diese dnrch fractionirte Destillation trennte. Die Analysen ergaben:

1) bei 215° übergehender Theil
0.2825 Gr. gaben 0.1431 H^2O, 0.6185 CO^2.

	Berechnet.		Gefunden.
C^9	108	72.00	72.54
H^{10}	10	6.66	6.84
O^2	32	21.34	—
	150	100.00.	

2) bis 265° übergehender Theil

0.2009 Gr. gaben 0.1247 H^2O, 0.5505 CO^2.

	Berechnet.		Gefunden.
C^{11}	132	75.00	74.74
H^{12}	12	6.81	6.88
O^2	32	18.19	—
	176	100.00.	

Es ist somit die Gegenwart von Benzoësäure unzweifelhaft und enthält also der Tolubalsam nach diesen Versuchen ausser Harz, sowohl neutrale Verbindungen, bestehend aus Benzoësäure- und Zimmtsäurebenzyläther, wie auch Zimmtsäure und Benzoësäure.

Was das Harz anbetrifft, ob und in welcher Beziehung es zu den übrigen Körpern steht, vermag ich noch nicht zu sagen. Ich hoffe jedoch meine Untersuchungen, welche ich längere Zeit sistiren musste, wieder aufzunehmen und darüber später berichten zu können.

Hannover, Juni 1876.

---

226. C. Gänge: Zur Spectroskopie der Blutfarbstoffe.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Vogel hat in diesen Berichten (IX, Heft 8) die im Archiv der Pharmacie (IV. Bd., 6. Heft) von Reichardt mitgetheilte Beobachtung, dass alkalische Indigolösung und alkalische Blutlösung spectroskopisch verwechselt werden könnten, widerlegt. Dasselbe war bereits von mir (im V. Bande, 3. Heft letzgenannter Zeitschrift) geschehen, wie auch Vogel in einer Nachschrift erwähnt, indem er das von mir Beobachtete als richtig anerkennt. Es geschieht dies aber in einer Weise, als wenn ich wesentliche Unterscheidungsmerkmale zwischen alkalischen Indigo- und Blutlösungen übersehen hätte.

So fern es mir lag, von der Einwirkung des Kohlenoxyds und andern bekannten Reactionen auf Blut zu sprechen, so sehr musste mir daran gelegen sein, eine Vergleichung des Blutes mit der betreffenden rothen Flüssigkeit unter möglichst gleichen Bedingungen anzustellen und Alles zu vermeiden, was den Vergleich stören könnte. Die nach Vogel (S. 588) nicht näher geprüfte rothe Indigoflüssigkeit wird erhalten durch kurz dauernde Einwirkung von Alkalien auf

Indigcarmin (d. i. indigblauschwefelsaures Alkali, welches wesentlich aus cörulin- und phönizin-schwefelsauren Salzen besteht). Berzelius nennt die dabei sich bildende Säure Purpurinschwefelsäure. Sie ist nicht zu verwechseln mit der eben erwähnten Phönizinschwefelsäure, die auch Purpurschwefelsäure (Berzelius), Indigpurpur, acide sulfopurpurique (Gerhardt) genannt wird. Purpurinschwefelsäure wird durch Kochen, namentlich mit concentrirter Aetzlauge, sogleich zerstört und kann, wenn dies geschehen, durch Schwefelammonium nicht wieder hervorgerufen werden. Ich habe daher nicht deshalb richtig beobachtet, weil ich längeres Kochen versäumt, sondern weil ich es mit Absicht vermieden habe. Die nach dem Kochen resultirende Flüssigkeit unterscheidet sich freilich noch mehr vom Blute, da sie gar keine Absorptionsbänder im Spectrum giebt, wird aber eben darum niemals mit Blut verwechselt werden können.

Ich bemerkte, dass alkalische Blutlösung (Sauerstoffhämatinalkali, s. die Blutkrystalle, Untersuchungen von W. Preyer S. 169 und 235, Tafel II, Fig. 9, 10 und 11) schon dadurch von Purpurinschwefelsäure wesentlich abweicht, dass das Absorptionsband eine andere Lage hat, dasselbe dagegen bei durch wenig Schwefelalkali reducirtem Blute (sauerstofffreiem Hämoglobin) dieselbe Lage und Ausdehnung wie bei purpurinschwefelsaurem Alkali einnimmt, ausserdem aber, dass das Absorptionsband der Purpurinschwefelsäure beim Erkalten an der Luft verschwindet, während das des Sauerstoffhämatinalkalis warm und kalt dasselbe bleibt, das des sauerstofffreien Hämoglobins (s. Preyer S. 94 und 230, Tafel I, Fig. 9) dagegen in Berührung mit Luft einem andern, dem bekannten zweibändrigen Spectrum des Sauerstoffhämoglobins Platz macht (s. Preyer Seite 132 und 228, Tafel I, Fig. 2 bis 8).

Ich muss hier besonders auf das gleiche spectroskopische Verhalten des Sauerstoffhämatinalkalis in der Wärme und in der Kälte zurück kommen, da in Bezug auf dieses Vogel im Irrthum ist. Wenn er das Absorptionsband desselben, Curve 2 in seiner Abbildung, beim Abkühlen verschwinden und ein besonderes, anderes, einbänderiges, Curve 3, dafür auftreten sah, so war die Ursache auch hier wieder das längere Kochen, durch welches, wenn man Blut mit Kalilauge erwärmt, nicht allein das Hämatin allmählig reducirt, sondern auch das Eiweiss im Blute zerstört wird, indem das Kali diesem höchst wahrscheinlich seinen Schwefel entziebt und, ohne dass ein besonderer Zusatz von Schwefelalkali nöthig wäre, das characteristische s. g. zweite Stoke'sche Spectrum des reducirten Hämatins hervorruft. Vogel's Curve 3 ist weiter nichts als der Uebergang von Curve 2 zu 4. Diese letztere Absorption (Curve 4) entsteht beim Zusatz von Schwefelammonium zu dem mit Kalilauge gekochten Blute nur schneller und intensiver, während beim allmähligen Entstehen derselben nach dem

blossen Erwärmen von Blut mit Alkali der weit dunklere Streif α Curve 4 immer zuerst allein auftritt, der zweite, schwächere β beim Erkalten und Stehen erst allmählig erscheint. Beide Streifen aber verschwinden wieder mit dem Sieden des Gemisches, um beim Abkühlen jedesmal wieder zu erscheinen (s. Preyer, Blutkryst. S. 50 und 231, Taf. I, Fig. 11).

Jena, Physiologisches Laboratorium, Mai 1876.

227. A. Krause: Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. Juni.)

Wird Phenylendiamin (Schmelzpunkt 140°) mit einem Molekül salzsaurem Phenylendiamin einige Stunden bei 190—200° erhitzt, so bildet sich unter Austritt von Salmiak ein blauer Farbstoff, dessen salzsaures Salz in Wasser, mehr in Alkohol löslich ist und aus der concentrirten, alkoholischen Lösung in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann.

Phenylendiamin mit salzsaurem Anilin auf gleiche Weise behandelt, lieferte einen violetten Farbstoff.

Ob diese Reactionen in der That eine einfache Condensation zweier Moleküle unter Austritt von Ammoniak anzeigen, entsprechend der Bildung des Diphenylamins aus salzsaurem und freien Anilin, behalte ich mir vor demnächst zu untersuchen.

228. E. Griessmayer: Ueber die Reduction der Nitrate durch Bacterien.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Als ich neulich mit Rücksicht auf die Baeyer'sche Chlorophylltheorie frisch gepflückte Ahornblätter mit destillirtem Wasser zerrieb, fand ich darin sowohl Ozon — Guajaktinktur wurde sofort gebläut — als Wasserstoffsuperoxyd — saures Permanganat wurde rasch entfärbt — aber Guajak- und Malzauszug, sowie Kaliumbichromat und Schwefelsäure geben keine Reaction.

Die Fehling'sche Lösung, sowie alkalische Indigolösung wurden rasch reducirt, aber das basische Wismuth-Salz reagirte nicht; es scheint daher kein Traubenzucker darin zu sein.

Bei einer zweiten Probe am nächsten Morgen gaben vorher stark besonnte Blätter mit frischem Jodstärkekleister gar keine und mit Guajak erst nach 10 Minuten die Reaction; hingegen war Wasserstoffsuperoxyd auf Zusatz von Eisenoxydulsulfat zur Jodstärke, durch die PbO_2 Reaction Struves, durch Permanganat, sowie durch Ferricyankalium und Eisenchlorid nachweisbar. — Ich sah mich veranlasst, bei dieser Gelegenheit die Arbeiten Schönbeins in Erdmans Journal Bd. 105 (1868) nachzulesen und fand darin Seite 208 eine Abhandlung mit dem Titel:

> „Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde".

Unter diesen organischen Gebilden versteht Schönbein: Blutkörperchen, den Harnpilz, Hefe, Schwämme, Pilze, überhaupt alle im Trinkwasser vorkommenden mikroskopischen Organismen.

Das Wort: „Bacterien" kommt zwar in dieser Abhandlung nicht vor, aber es ist klar, dass Schönbein dieselben meint.

Die Wirkung derselben wird genau durchgeführt und glaube ich daher, dass bei dem bekannten Prioritätsstreite dieser Autor nicht übersehen werden darf.

---

229. C. Böttinger: Die Condensationen der Brenztraubensäure.

Aufklärungsversuch II.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institute Bonn; eingegangen am 2. Juni.)

a) Bildung der Brenzweinsäure und Uvinsäure.

Die experimentellen Thatsachen über die Bildung dieser Säuren aus Brenztraubensäure sind niedergelegt im 172. Bande der Annalen, sowie in diesen Berichten VI, 893, VIII, 1583, IX, 670. Ich habe den Zersetzungsprocess vielfältig wiederholt und kann die dort mitgetheilten Angaben bestätigen. Es findet sich nur ein unwesentlicher Punkt, der, obwohl sicher stehend, in der neueren Bearbeitung verschwindet.

Bei der Untersuchung der flüchtigen Säuren, welche bei diesem Zersetzungsprocesse gebildet werden, gelang es mir durch fractionirtes

Umkrystallisiren ihrer Bariumsalze, eine schwer lösliche Substanz abzuscheiden. Wasser und Bariumbestimmungen des Salzes führten in 2 Fällen zu folgenden Zahlen.

1) 14.00 pCt. H_2O und 51.36 pCt. Ba;

2) 14.12 pCt. Wasser und 51.16 pCt. Ba.

Dieses Salz kann ich neuerdings nicht mehr gewinnen. Seine Menge war eine unbeträchtliche, durch Zersetzung von etwa 300 Gr. Brenztraubensäure hatte ich etwa 0.74 Gr. gewonnen. Dass die Säure dieses Salzes doch gebildet werden muss, kann ich in folgender Weise belegen. Durch Zersetzung des bas. hydruvinsauren Bariums (Diss.) mit Wasser in geschlossenen Röhren, Trennung der Säuren, gelangte ich zu einer flüchtigen Säure, deren Bariumsalz schwer löslich war und dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

0.1147 Gr. Substanz verlieren bei 130° getrocknet
0.0158 Gr. H_2O entspr. 13.89 pCt.,

0.0968 Gr. Substanz lieferten
0.0798 Gr. $BaSO_4$ entspr. 0.0465 Gr. Ba oder 48.09 pCt.

Auf Grund dieses Fundes wurde dies Salz für glycolsaures Barium gehalten. Vergleicht man indessen die Zahlen, so findet man sofort, dass sie nicht zu einander stimmen. Nachschlagen in meinem Analysenbuch zeigte mir auch die Differenz. Danach ergab die Analyse:

0.0968 Gr. Substanz lieferten
0.0838 Gr. $BaSO_4$ entspr. 0.0465 Ba oder 50.92 pCt.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Uebereinstimmung dieses Salzes mit den oben beschriebenen. Wie gesagt ist es mir neuerdings unmöglich, diesen Körper wieder zu gewinnen und möchte ich daher nur darauf aufmerksam machen, dass die gefundenen Zahlen gut zu der Formel

$$C_5H_6BaO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$$

passen, welche

14.4 pCt. H_2O und 51.31 pCt. Ba

verlangt.

Indem ich die flüchtigen Produkte verschiedener Darstellungen sammelte und zur weiteren Untersuchung und Trennung der Bariumsalze schritt, konnte ich auch jetzt ein schwer lösliches Bariumsalz

abscheiden. Dasselbe erwies sich indessen zufolge Elementaranalyse als uvinsaures Barium und konnte bei Zusatz von Salzsäure mit Leichtigkeit reine, bei 133° schmelzende Uvinsäure daraus abgeschieden werden. Gefunden C = 40.19 pCt., H = 3.71 pCt., berechnet C = 40.48 pCt., H = 3.73 pCt. So viel ist sicher, die dem unbestimmten Bariumsalze zu Grunde liegende Säure spielt schon in Folge ihrer äusserst unbeträchtlichen Menge keine Rolle bei der Zersetzung.

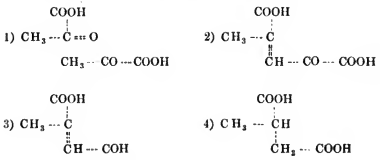
Ausser mit Barythydrat suchte ich die Brenztraubensäure mit Hülfe anderer Reagentien zu zersetzen. So mit überschüssigem kohlensauren Natron. Die gebildeten Produkte besitzen indessen solche Eigenschaften, dass ich von ihrer Untersuchung abstehen musste.

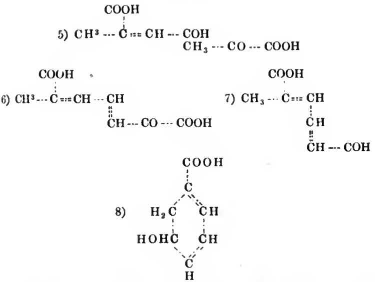
Beim Kochen der Brenztraubensäure mit Ammoniak entweicht carbaminsaures Ammonium, welches sich in der Kühlröhre als mächtiger, krystallinischer Beschlag abscheidet. Bei Untersuchung der gebildeten anderweitigen Produkte konnten mit Sicherheit nur kleine Mengen Brenzweinsäure charakterisirt werden. Im Wesentlichen scheint der Prozess keinen glatten Verlauf zu nehmen.

Leitet man Ammoniakgas zu reiner Brenztraubensäure, so erhitzt sie sich zum Sieden. Es entsteht eine bald sauer werdende, dicke röthliche Flüssigkeit, welche sich in Alkohol löst und aus dieser Lösung von Aether wieder flüssig abgeschieden wird. Dieses Reactionsprodukt, ebenso das bei Einwirkung von Glycocoll auf Brenztraubensäure entstehende, wobei unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure lebhafte Temperaturerhöhung eintritt, habe ich einstweilen noch nicht untersucht.

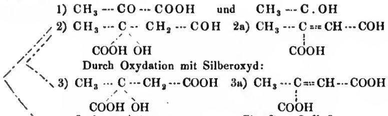
Ein Versuch, den möglichen Zusammenhang (obwohl an sich unwahrscheinlich) zwischen Uvinsäure und Uvitinsäure nachzuweisen, entschied nicht im Sinne eines solchen.

Schon in meiner Abhandlung über die Zersetzung der Brenztraubensäure (Ann. 172) theilte ich eine theoretische Betrachtung betreffs der Bildung der Brenzweinsäure und Uvinsäure mit. Dieselbe findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



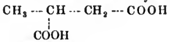


Bei Verfolgung dieser Formeln ersieht man, dass den Grundzug der entwickelten Theorie die Zersetzung eines Moleküls Brenztraubensäure in Aldehyd und Kohlensäure bildet, von welchen Produkten der erstere, durch Vereinigung bei gleichzeitiger Condensation mit Brenztraubensäure zur Bildung der höheren Säuren Veranlassung giebt. Es lag daher die Anstellung von Versuchen, welche die Synthese dieser Säuren bezweckten, nahe. Da dieselben indessen in einer Weise angestellt werden müssen, bei welcher die Brenztraubensäure selbst noch keine Veränderung erleidet, so musste zunächst gesucht werden, Additionsprodukte der betreffenden Körper zu erlangen. In diesem Falle lagen die Verhältnisse in einer durch folgende Formeln ausgedrückten Weise:



Oxybrenzweinsäure. Eine Säure $O_5H_6O_4$.

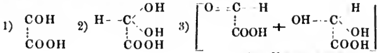
4) Durch intramolekulare Oxydation:



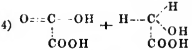
Brenzweinsäure.

Durch Reduction der in 3) angedeuteten Oxybrenzweinsäure musste ebenfalls die mit 4) identische Brenzweinsäure gewonnen werden.

Der Vorgang einer intramolekularen Oxydation ist an sich nicht unwahrscheinlich und findet ein Analogon bei der Bildung der Glycolsäure und Oxalsäure aus Glyoxalsäure. Dieser Process kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



für einen Moment vereinigt.



getrennt.

So sehr ich mich nun auch bestrebte, auf die eine oder andere Weise Verbindungen von Brenztraubensäure mit Aldehyd zu erzielen, so hatte ich in meinen Bemühungen keinen Erfolg. Ich versuchte demnach die mögliche Beeinflussung zugegebenen Aldehyds auf die Zersetzung der Brenztraubensäure zu erforschen. Dies konnte durch genaue quantitative Bestimmungen der erzielten Produkte einigermaassen controlirt werden. Die nachfolgenden angegebenen Zahlen drücken nicht den wahren Werth aus, sondern beanspruchen nur den Rang von Vergleichszahlen:

10 Gr. Brenztraubensäure lieferten:

0.15 Gr. Uvinsäure und 1.2 Gr. Brenzweinsäure,

10 Gr. Brenztraubensäure bei Zugabe von Aldehyd lieferten:

0.34 Gr. Uvinsäure und 1.67 Gr. Brenzweinsäure.

Wenn auch die letzteren Zahlen im Allgemeinen die ersteren übersteigen, so zwingen sie noch nicht zur Annahme der Theorie. Trägt man während der Operation von Zeit zu Zeit neuen Aldehyd zu, so erfolgt zwar reichlichere Bildung genannter Körper, dieselben werden indessen stark verunreinigt. Wie dem nun auch immer sein mag, ich halte dafür, dass die mitgetheilte Theorie nicht allein die einfachste ist, sondern dass sie auch den Thatsachen am besten Rechnung trägt. So erklärt sie namentlich die Bildung der nicht flüchtigen, syrupösen Brenztraubensäure, deren Salze nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden können. Dieselbe ist zufolge zahlreicher Analysen, auf welche ich indessen eben wegen der Eigenschaften der Substanzen kein Gewicht lege, wahrscheinlich Dibrenztraubensäure und möchte sie ferner identisch mit der von mir beschriebenen Hydruvinsäure (Diss.) sein. Ihr kommt die Constitution zu:

$$CH_3 - C \begin{cases} OH \\ CH_2 - CO - COOH. \\ COOH \end{cases}$$

Hier möchte ich noch einschalten, dass mir alle Versuche, Jod in das Molekül der Brenzweinsäure einzuführen, um durch nachheriges Abscheiden von HJ zu einer Säure von der Formel $C_5H_6O_4$ zu gelangen, fehlgeschlagen sind.

b) Bildung der Uvitinsäure.

Bei der Zersetzung der Brenztraubensäure mit überschüssigem Barythydrat gewannen Strecker und Finkh (Ann. 122) Oxalsäure, Uvitinsäure und eine syrupöse Säure, welche sie Uvitonsäure nennen. Die Salze der letztgenannten Säure krystallisiren nicht, die Analysen derselben führen zu keinen übereinstimmenden Zahlen. Aus theoretischen Gründen legen sie der Säure die Formel $C_9H_{12}O_7$ bei.

Meine Dissertation bezweckte namentlich die Darlegung des Processes, welchen ich durch die Gleichung:

$$6(C_3H_4O_3) = C_9H_8O_4 + 2(C_2H_2O_4) + 2\tfrac{1}{2}(C_2H_4O_2) + H_2O$$

auszudrücken suche. In derselben wird der Uvitonsäure keine Rechnung getragen, sie vielmehr ganz vernachlässigt.

In einem Aufsatze, diese Ber. VI, 787, verbreite ich mich des Näheren über die Uvitonsäure, halte indessen die von mir gewonnene für eine unreine Substanz, da mir Salze derselben bei der Analyse vollkommen von den Finkh'schen Angaben abweichende Zahlen gaben. In jenem Aufsatze betone ich namentlich das Auffinden von Essigsäure bei Verwendung reiner Brenztraubensäure, glaube dieselbe aber als für die Zersetzung nicht wesentlich halten zu dürfen. Bei Gelegenheit der Entdeckung der Uvinsäure als Zersetzungsprodukt der Brenztraubensäure, diese Ber. VI, 893, welche ich in Folge nur einer Analyse für die gleiche Zahlen erfordernde Säure $C_9H_{10}O_4$ hielt, betrachtete ich die Bildung der Uvitinsäure als Produkt der Zersetzung eines Ringes von 4 Molekülen. Diese Ansicht legte ich auch meiner Arbeit (Ann. 172) zu Grunde und fasste daselbst die Uvitonsäure als leicht zersetzliches intermediäres Produkt auf. Die nachgewiesene Essigsäure findet in der Zersetzung keinen Ausdruck. Ferner zeigte ich die Bildung von Brenzweinsäure, Uvinsäure und Uvitinsäure beim Kochen von brenztraubensaurem Barium mit Wasser (diese Ber. VIII, 957 und 1583) und beschrieb eingehender die Natur der Uvitonsäure (diese Ber. VIII, 1585). Dieselbe wurde von mir für ein eigenthümlich anhydridisches Gebilde gehalten, mit einem Uvitinsäurerest als Componenten.

Weitere Versuche haben nun ergeben, dass die Uvitonsäure bei fortgesetzter Behandlung mit Barythydrat vollkommen, d. h. bis auf

einem ganz unwesentlichen Rest (von 30 Gr. etwa 0.5 Gr.) in Uvitinsäure übergeführt werden kann. Ausserdem konnte ich die Bestätigung einer früher gemachten Beobachtung finden, nämlich, dass die Uvitonsäure bei blossem Stehen an der Luft in Uvitinsäure übergeht. Aus diesen Thatsachen erhellt mit Sicherheit, dass die Uvitonsäure zur Erkennung des Processes keine Leuchte bringen kann.

Als einzige und wahre Zersetzungsprodukte der Brenztraubensäure ergeben sich demnach: Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Uvitinsäure.

Ich habe eine grosse Zahl Separatversuche angestellt, welche sicher das Nichtauftreten von auch nur Spuren Kohlenoxyd, Wasserstoff, anderer Gase, Ameisensäure, Glycolsäure, Mesoxalsäure, Propionsäure, Milchsäure, Brenzweinsäure etc., darthun.

Die flüchtige Säure habe ich an Natron gebunden und das Natriumsalz aus Alkohol, in welchem es vollkommen löslich war, umkrystallisirt, hiernach in das Silbersalz verwandelt. Dieses wurde in ziemlich viel Wasser gelöst und der zuerst ausfallende Theil für sich analysirt. Erhalten wurden 64.45 pCt. Ag, essigsaures Silber verlangt 64.66 pCt. Ag. Die Menge der in Folge des Processes gebildeten Essigsäure ist eine nicht unbeträchtliche und ist das Ergebniss dieser mühseligen Arbeit, beziehentlich der Zersetzungsprodukte, gleichbedeutend mit dem in meiner Dissertation ausgedrückten.

Was die Uvitonsäure anlangt, so kann man sich der Ansicht hingeben, dieselbe sei eine eigenthümliche Modification der Uvitinsäure, oder aber, und ich betrachte dieses hier als die wahrscheinlichere Annahme, sie als eine im Zustand der Zersetzung begriffene, intermediäre Substanz aufzufassen. Ich nehme an, sie verkette 10 Atome Kohlenstoff zu einem Molekül. Die Entstehung der Oxalsäure, Uvitinsäure und Uvitonsäure betrachten Strecker und Finkh als einen, dem Processe der Ueberführung der Glyoxalsäure in Glycolsäure und Oxalsäure analogen Fall. Indem sie für die Uvitinsäure die Zusammensetzung $C_9 H_8 O_4$, welche in $C_9 H_{12} O_6$ aufgelöst werden kann, finden, ertheilen sie der Uvitonsäure die Formel $C_9 H_{12} O_7$. Demzufolge erscheint die Uvitonsäure als wahres Oxydationsprodukt der Uvitinsäure. Die Bildung der Uvitonsäure erklären sie als Vereinigung von 2 Molekülen Milchsäure und einem Molekül Brenztraubensäure bei Austritt von 2 Molekülen Wasser.

$$2 (C_3 H_6 O_3) + (C_3 H_4 O_3) = C_9 H_{12} O_7 + 2 H_2 O.$$

Sie nehmen also an, dass aus 3 Molekülen Brenztraubensäure, $C_9 H_{12} O_9$, durch Austritt einer verschiedenen Anzahl Sauerstoffatome zwei Säuren gebildet werden, welche unter einander in einem gewissen nahen Verhältniss stehen. Sie finden die Verwandtschaft beider Körper insonderheit dadurch bestätigt, dass sie durch Oxydation der

sauerstoffreicheren Uvitonsäure, also bei Sauerstoffzufuhr, zur sauerstoffärmeren Uvitinsäure gelangen. Diesem Widerspruch helfen sie auf folgende Weise ab. Den bei der Bildung der beiden Säuren frei werdenden Sauerstoff verwenden sie zur Oxydation weiterer Moleküle Brenztraubensäure in Oxalsäure und da hierbei Wasserstoff auftritt, schieben sie diesen in weitere Moleküle Brenztraubensäure, welche dadurch in Milchsäure übergeht und veranlassen diese Säure zur Condensation mit Brenztraubensäure, um eben jene Uvitonsäure zu bilden.

Da indessen Brenztraubensäure bei Behandlung mit Natriumamalgam in Milchsäure übergeht, so sollte sich die extramolekular gebildete Uvitonsäure durch dieses Reagens ebenfalls in Milchsäure überführen lassen. Ich habe mich überzeugt, dass dies nicht der Fall ist.

Finkh und Strecker arbeiten mit einem zu $\frac{2}{3}$ aus Essigsäure bestehenden Material, können daher die Entstehung dieser Säure nicht beobachten. Zieht man diese Säure in den Kreis der Betrachtung und vernachlässigt unter Beibehaltung der Strecker'schen Anschauung zunächst die Theorie, so gelangt man zu folgender Vorstellung:

3 Moleküle Brenztraubensäure bilden eine Gruppe $C_9H_{12}O_9$. Zur Herstellung von $C_9H_{12}O_6$ (Uvitinsäure) treten 3 Sauerstoffatome aus. Dieselben oxydiren ein Molekül Brenztraubensäure, nach vorheriger Spaltung in Aldehyd und Kohlensäure, zu Essigsäure und Kohlensäure, weitere Moleküle Brenztraubensäure zu Wasser, Oxalsäure und Kohlensäure.

Diese an sich glatte Vorstellung wird durch zwei Umstände hinfällig. Einmal sind zur Bildung der Uvinsäure drei Moleküle Brenztraubensäure erforderlich, andererseits ist nicht abzusehen, inwiefern dem frei werdenden Sauerstoff bei der Zersetzung eine derartige Rolle zufallen und sich nur ein Theil der Moleküle bleibend an der Condensation betheiligen solle.

Einladender und einfacher ist in jedem Falle die von mir a. a. O. gegebene Condensationsformel, welche sich über einen Ring von 4 Brenztraubensäuremolekülen erstreckt. Durch das ganze oder theilweise Fallen der Uvitonsäure und Hervortreten der Essigsäure sind wir zur Annahme gezwungen, dass sich die abspaltenden Gruppen COOH und CO—COOH nicht wie man erwarten sollte, in Kohlensäure, Glycolsäure und Oxalsäure, sondern in Folge der herrschenden Bedingungen in Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure umsetzen, eine Annahme, welcher mir keinerlei Schwierigkeiten im Wege zu stehen scheinen.

Correspondenzen.

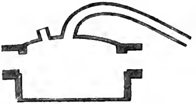
230. R. Gnehm, aus Zürich, am 19. Mai 1876.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 13. März und 8. Mai.

Hr. V. Meyer zeigte eine Retorte aus Kupfer, welche in seinem Laboratorium von Hrn. E. ter Meer construirt worden ist, um Ketone und Aldehyde durch Destillation von Kalksalzen bequemer darstellen zu können, als es bis jetzt möglich war. Derartige Operationen sind bekanntlich bisher äusserst zeitraubend, da man nur mit sehr kleinen Portionen arbeiten darf. So schreiben z. B. Lieben und Rossi (Liebig's Ann. 158, S. 147) für die Darstellung des Butylaldehyds aus Buttersäure (zum Zwecke der Gewinnung von normalem Butylalkohol) vor, die Mischung gleicher Theile von buttersaurem und ameisensaurem Kalk in Portionen von nicht mehr als 10 Grm. zu destilliren. Die Darstellung grösserer Mengen normalen Butylalkohols, zu welcher sie Pfunde dieser Mischung verarbeiteten, war daher bis jetzt eine sehr umständliche Arbeit. Die Nachtheile des bisher in den Laboratorien gewöhnlich angewandten Verfahrens, die zur Anwendung so kleiner Portionen zwingen, sind wohl hauptsächlich darin zu suchen, dass man eine grössere Masse, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, an der Aussenfläche stark überhitzt werden müsste, ferner in der Gestalt des in der Regel hohen, länglichen Retortenbauches. Am vollkommensten müssten sich diese Uebelstände vermeiden lassen, wenn die zu destillirende Salzmischung auf einer Platte in dünner Schicht ausgebreitet wird und die Destillationsprodukte etwa in einem übergestülpten Trichter aufgefangen werden. — Die ter Meer'sche Retorte, deren Einrichtung aus den beistehenden Figuren (Querschnitt $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse) wohl ohne Weiteres erhellt, entspricht diesen Bedingungen sehr nahe zu,

Retorte von Kupfer
$\frac{1}{4}$ nat. Grösse

Querschnitt



Ansicht





Schraube

und leistet daher bei Darstellungen der genannten Art vortreffliche Dienste. Hr. ter Meer hat sich bei der Bereitung von Phoron aus kamphersaurem Kalk derselben mit grossem Vortheil bedient. Ferner wurde von Hrn. J. Barbieri zur Darstellung von normalem Butylalkohol 1 Kilo der oben erwähnten Salzmischung in Portionen von 50 Grm. aus der Kupferretorte destillirt und dabei 270 Grm. getrockneten Rohaldehyds erhalten. Lieben und Rossi erhalten aus der gleichen Menge, die sie aus kleinen Glasretorten in Mengen von je 10 Grm. destilliren, etwa 250 Grm. Obwohl also die Zahl der Destillationen von 100 (nach Lieben und Rossi) auf 20 herabgedrückt ist, war doch die Ausbeute durchaus befriedigend. Nach Beendigung der Destillation enthält die Retorte lockeres, rein weisses Calciumcarbonat, das man unter Entfernung des Deckels nur hinauszuwerfen braucht, um ohne weitere Reinigung die Retorte für eine neue Destillation verwenden zu können; während bekanntlich die Entfernung der Destillationsrückstände aus den kleinen Glasretorten oft sehr schwierig ausführbar ist und eine nur einmalige Benutzung derselben, wenn es sich um 100 Destillationen handelt, wohl sein Missliches hat.

In wie weit die Retorte auch für die Gewinnung von sehr hoch siedenden, resp. sublimirenden Produkten geeignet ist, bleibt dahingestellt; für solche würde vielleicht eine etwas andere Gestalt und grössere Weite des Halses empfehlenswerth sein.

Hr. J. Hanimann sprach über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dimethylanilin.

Hr. Weith hatte früher, in der Absicht, unvollständig substituirtes Guanidin darzustellen, eine Mischung von Dimethylanilin, Diphenylharnstoff und Phosphortrichlorid auf 150—160° erhitzt und dabei die Bildung von Chlormethyl, sowie einer phosphorhaltigen krystallinischen Base beobachtet. Er veranlasste den Vortragenden, zunächst das Verhalten des Phosphortrichlorids auf Dimethylanilin zu studiren.

Werden beide Verbindungen einige Stunden auf ca. 160° erhitzt, so bildet sich reichlich Chlormethyl und die wässrige Lösung der Reactionsmasse liefert mit Natronlauge einen halbfesten Niederschlag, der viel Dimethylanilin enthält. Durch Kochen mit Wasser kann letzteres entfernt werden. Wird dann der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, so wird eine krystallinische, weisse Base erhalten, deren vollständige Analyse und bisherige Untersuchung zur Formel

$$\overset{\text{III}}{P}\left(C_6H_4 - N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_3 \text{ führt.}$$

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf über 160° spaltet dieselbe Chlormethyl ab. Es ist zu erwarten, dass bei vollständiger Entmethylirung sich daraus das Triamidotriphenylphosphin bildet, aus

welchem wohl Triphenylphosphin selbst sich wird darstellen lassen. Die Quantität der erhaltenen Verbindung ist übrigens nicht sehr bedeutend. Jedenfalls entstehen schon bei der Reaction des Phosphortrichlorids selbst methylärmere Verbindungen.

Es wird das Studium dieser Reactionsverhältnisse im hiesigen Universitätslaboratorium fortgesetzt.

Hr. F. Hallmann hat im Laboratorium des Hrn. V. Meyer das Diäthyl- und Dimethylbenzamid dargestellt, in der Erwartung, dass man daraus durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd zu einer der Phtalsäuren werde gelangen können, in ähnlicher Weise, wie Michler der Uebergang von Dimethylanilin zur Dimethylamidobenzoësäure gelang. Chlorbenzoyl wirkt auf wasserfreies Dimethyl- und Diäthylamin äusserst heftig ein, es wurde daher sowohl das Chlorid als die Basen je mit dem 8fachen Volumen Aether verdünnt, die salzsauren Salze der ätherischen Lösung mit Wasser entzogen und die über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung verdunstet.

Diäthylbenzamid bildet ein farbloses bei 268—270° C. (uncorr., corr. 280—282°) siedendes Oel, das mit Wasser nicht mischbar ist; in wässriger Salzsäure löst es sich, wird aber durch Wasserzusatz wieder gefällt.

Das Dimethylbenzamid bildet starke, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 41—42° und dem Siedepunkte 255—257° [uncorr.]. In nicht ganz reinem Zustande einmal geschmolzen bleibt es zuweilen wochenlang flüssig und erstarrt dann von selbst durch die ganze Masse. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt das Amid ganz glatt in salzsaures Dimethylamin und Benzoësäure.

Gleiche Volume flüssigen Phosgens und Dimethylbenzamids wurden in ein Rohr eingeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen; am andern Tage war die Mischung zu einem Kuchen harter, weisser Krystalle erstarrt. Beim Oeffnen des Rohrs entwichen Ströme reiner Kohlensäure und das Phosgen war völlig verschwunden. Die Krystalle rauchten an feuchter Luft, rochen ähnlich wie Chlorbenzoyl und zersetzten sich mit kaltem Wasser glatt in Salzsäure und Dimethylbenzamid; hiernach hat das Phosgen auf das Amid genau in derselben Weise gewirkt, wie nach Wallach's Versuchen Phosphorpentachlorid mit Amiden reagirt:

$$C_6H_5 - C\boxed{O} - N(CH_3)_2 + \boxed{CO}\,Cl_2 = CO_2 + C_6H_5 - CCl_2 - N(CH_3)_2.$$

Das so entstandene Dimethylbenzamidchlorid, ein Repräsentant der interessanten Körperklasse, die Wallach Amidchloride genannt hat, bildet weisse, äusserst zerfliessliche Krystalle, die bei ca. 36° C. schmelzen, soweit sich bei einer so zersetzbaren und hygroskopischen

Substanz der Schmelzpunkt überhaupt angeben lässt; sein Verhalten gegen Wasser resp. an feuchter Luft entspricht der Gleichung:

$$C_6H_6 - CCl_2 - N(CH_3)_2 + H_2O = 2HCl + C_6H_5 - CO - N(CH_3)_2.$$

Dass das Phosgen hier schon bei gewöhnlicher Temperatur genau wie PCl_5 wirkt, erscheint von Interesse; während nun die Amidchloride, mit Phosphorchlorid bereitet, mit Phosphoroxychlorid vermengt erhalten werden, tritt hier neben ihnen nur ein Gas, Kohlensäureanhydrid, auf. Die beschriebene Reaction erinnert an das von V. Meyer untersuchte Verhalten des Phosgens gegen benzoësaures Silber, welches bekanntlich, auch genau entsprechend der Einwirkung von PCl_5 auf benzoësaure Salze, nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$C_6H_5\ CO\boxed{O}Ag + \overline{CO}|Cl_2 = CO_2 + AgCl + C_6H_5\ COCl.$$

Vor 7 Jahren hat Hr. V. Meyer die Dicarbonsäure des Schwefels, resp. deren Aether: $S\langle{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5}$ beschrieben, welcher durch Einwirkung von Na_2S auf Chlorkohlensäureäther entsteht. Da es nicht gelingt, die analoge Sauerstoffverbindung, den Aether der Dicarbonsäure des Sauerstoffs: $O\langle{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5}$ durch Einwirkung von Ag_2O auf Chlorkohlensäureäther zu erhalten, so hat Hr. G. Wyss versucht, dieselbe durch Behandlung von absolut trocknem äthylkohlensauren Natrium mit Chlorkohlensäureäther zu gewinnen, indem er hoffte, die folgende Gleichung realisiren zu können:

$$\begin{matrix}COO\,C_2H_5\\ ONa\end{matrix} + \begin{matrix}COO\,C_2H_5\\ Cl\end{matrix} = NaCl + O\langle\begin{matrix}COO\,C_2H_5\\ COO\,C_2H_5\end{matrix}.$$

Allein die Reaction verlief nicht im gewünschten Sinne; bei gelindem Erwärmen der Mischung entweicht Kohlensäure und unter Abscheidung von Kochsalz wird Kohlensäureäther gebildet, welcher durch Bestimmung des Siedepunktes und der sonstigen Eigenschaften leicht nachgewiesen werden konnte. Die sehr glatte Reaction entspricht dem Schema:

$$\begin{matrix}COO\,C_2H_5\\ \vdots\\ ONa\end{matrix} + \begin{matrix}COO\,C_2H_5\\ \vdots\\ Cl\end{matrix} = NaCl + CO_2 + \begin{matrix}COO\,C_2H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}.$$

Hr. H. Wald hat im Laboratorium des Hrn. V. Meyer das Studium der Azoderivate des Diphenyls begonnen. Aus Paranitrodiphenyl erhielt er bei Einwirkung von Natriumamalgam ein schön ziegelrothes Reductionsprodukt, das, in den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln unlöslich, sich aus heissem Anilin umkrystallisiren lässt und sich intensiv roth in conc. Schwefelsäure löst. Er ist mit der Untersuchung desselben sowie der aus dem Isodinitro- und Mononitrodiphenyl entstehenden Azokörper beschäftigt.

---

231. A. Henninger, aus Paris, 23. Mai 1876.

Akademie, Sitzung vom 8. Mai.

Die HH. H. St. Claire Deville und H. Debray haben das Osmium in reinem Zustande bereitet, indem sie Osmiumsäure in Dampfform durch reine Kohle (durch Zersetzen von Benzol erhalten) reducirten. Bei dieser Operation findet man häufig in dem Rohre neben Osmium eine in kupferrothen Schuppen krystallisirende Substanz, welche aus einem Osmiumsesquioxyd Os_2O_3 besteht.

Leitet man durch ein rothglühendes Rohr Osmiumsäuredampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure, so bildet sich pulverförmiges Osmiummetall, welches sich bei hoher Temperatur in seinem 3—4 fachen Gewichte Zinn auflöst und beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst.

Das krystallisirte Osmium bietet eine gräulichblaue Farbe dar; seine Krystallform ist der Würfel oder ein dem Würfel sehr nahe stehendes Rhomboëder. Es ist härter als Glas. Das Osmium besitzt die grösste bekannte Dichte 22.477.

Nach einer von Hrn. A. Damour ausgeführten Analyse enthält das neuerding unter dem Namen Onyx von Tecali (Mexico) in den Handel gebrachte Mineral:

$CaCO_3$	89.46
$MgCO_3$	2.92
$FeCO_3$	6.60
$MnCO_3$	0.36
H_2O	0.60
	99.94

Dichte 2.77; wird durch Flussspath geritzt. Das Mineral besteht aus wellenförmigen Schichten von verschiedenen Nüancen; seine Farbe spielt zwischen milchweiss, gelbweiss und hellgrün; häufig ist es von braunen oder rothen Adern (Eisenoxyd) durchzogen. Die gelben, grünen oder weissen Theile sind durchscheinend.

Hr. Lecoq de Boisbaudran beschreibt kurz ein Verfahren zur Gewinnung des Galliums, und berichtet sodann über die Fällbarkeit des Kobalts durch Zink. Wie bekannt schlägt Zink aus reinen Kobaltlösungen weder in der Kälte noch in der Wärme Kobalt nieder; ganz andere Erscheinungen beobachtet man, wenn die Lösung gleichzeitig fremde Metalle enthällt, welche durch Zink abgeschieden wer-

den können, z. B. Kupfer oder Blei; Cadmium ist ohne Einfluss. Aus nahezu neutraler Lösung wird Kobalt durch Zink vollständig niedergeschlagen, wenn eine genügende Menge Kupfer vorhanden ist, ist jedoch die Flüssigkeit lange Zeit mit Zink in Berührung gewesen und dadurch schwach alkalisch geworden, so reducirt sich das Kobalt nicht mehr und das früher abgeschiedene löst sich allmählig wieder auf. Um von nenem die entgegengesetzte Reaction hervorzurufen, genügt es, eine sehr geringe Menge Säure hinzuzusetzen.

Das Kobalt wird bei diesen Processen in metallischer Form niedergeschlagen, und es scheint sich gleichsam mit dem Kupfer zu legiren, denn Salzsäure, selbst concentrirte, vermag es nur sehr langsam zu lösen.

Hr. F. M. Raoult beschreibt Versuche über das Athmen von Kaninchen in Atmosphären, deren Sauerstoffgeholt normal war, welche jedoch steigende Mengen (6—23 pCt.) Kohlensäure enthielten; er schliesst daraus, dass bei Gegenwart von Kohlensäure in der eingeathmeten Luft, die Menge der erzeugten Kohlensäure sinkt und dass sich besonders die verbrauchte Sauerstoffmenge vermindert.

Hr. Ph. de Clermont hat die Persulfocyansäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Acetylpersulfocyansäure

$$C_2 H (C_2 H_3 O) N_2 S_3$$

übergeführt; Eisessig wirkt auf Persulfocyansäure erst gegen 140° ein und zersetzt dieselbe vollkommen. Die so dargestellte Acetylpersulfocyansäure ist mit der Substanz von Nencki und Leppert vollkommen identisch, wie durch directe Vergleichung beider Körper nachgewiesen wurde. 100 Th. Wasser von 15° lösen 0.08 Th. Acetylpersulfocyansäure, während sie bei 100° 0.44 Th. aufnehmen. Das Kupfersalz enthielt

$$[(C_2 H, C_2 H_3 O, N_2 S_3)_2 Cu]_2 + CuO$$

Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Sulfoharnstoff.

Hr. Th. Schloesing theilt der Akademie heute einige vorläufige Versuche über den Austausch von Ammoniak zwischen der Atmosphäre und der Ackererde mit. Er zeigt zuerst, dass reine Luft aus Ackererde nur sehr geringe Mengen Ammoniak wegführt, so dass der Ammoniakgehalt dieser Luft bedeutend geringer ist als der Minimalgehalt an Ammoniak der Atmosphäre. Die Ackererde, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, würde daher Ammoniak aus derselben aufgenommen haben. Hr. Schloesing hat ferner diese Schlussfolgerung durch direckte Versuche bestätigt, indem er zeigt, dass trockne Erde beständig Ammoniak aus der Atmosphäre aufnimmt, dass folglich ihr Ammoniakgehalt fortwährend steigt (natürlich bis ein gewisses Gleichgewicht erreicht ist). Feuchte Ackererde absorbirt noch rascher das atmosphärische Ammoniak, da sie dasselbe nach und nach

zu Salpetersäure oxydirt und so die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes nnmöglich macht.

Hr. L. Prunier berichtet über die Reduction des Quercits durch Jodwasserstoff (siehe meine letzte Correspondenz); er erinnert daran, dass er am 6. Jnli 1875 in dem Repertoire de Pharmacie (nouv. série) III, 366 und IV, 180, einige Resultate über Acetylderivate des Quercits angezeigt habe. Bekanntlich hat Hr. H. Homann in einer vom 26. Juli 1875 datirten Notiz mehrere Derivate des Quercits beschrieben.

Hr. Terreil hat das magnetische Platin von Nischne-Tagilsk (Ural) analysirt und folgende Zahlen erhalten:

Platin mit Spuren Iridium	81.02
Osmiridium und andere Platinmetalle .	3.33
Silber	Spuren
Kupfer	3.14
Eisen	8.18
Nickel	0.75
Chromeisenerz	3.13
Kieselsäure	0.13
Thonerde, Magnesia	Spuren
	99.68.

Akademie, Sitznng vom 15. Mai.

Hr. D. Gernez hat das schon bekannte Verfahren znr Bestimmung des Erstarrungspnnktes eines geschmolzenen Körpers etwas modificirt und dadurch die Genauigkeit der Resultate erhöht. Der in einer passenden Glasröhre geschmolzene Körper wird in einem Bade auf eine etwas unterhalb seines annähernd bestimmten Erstarrnngspnnktes liegende Temperatur abgekühlt, durch Einführen eines Krystallsplitters znm Erstarren gebracht und die Temperatnrerhöhnng bestimmt. Man wiederholt alsdann den Versuch, indem man das äussere Bad auf die so gefundene Temperatnr erhitzt nnd so fort, bis die für den Erstarrungspunkt gefundenen Zahlen nicht mehr steigen. Die erhaltenen Resnltate differiren nur um einen kleinen Bruchtheil des Grades.

Hr. Gernez hat nach dieser Methode den Erstarrungspunkt der verschiedenen Modificationen des Schwefels bestimmt. Der nnlösliche Schwefel erstarrt nnveränderlich bei 114°.3. Der octaëdrische Schwefel, bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, erstarrt bei 117°.4; erhitzt man ihn jedoch höher, so erstarrt er bei niedrigerer Temperatur, anf 144° erhitzter Schwefel erstarrt bei 113°.4; fünf Minuten bei 170° erhalten, erstarrt er bei 112°.2, wird er endlich noch höher erhitzt, so steigt sein Erstarrungspunkt rasch auf 114°.4. Der Erstarrungspunkt des prismatischen Schwefels hängt von seinem früheren Znstande ab, aus unlöslichem Schwefel bereitet, verhält er sich wie letzterer, sein Erstarrnngspnnkt kann jedoch um 1 Grad steigen, wenn man

ihn mehrmals umkrystallisiren lässt. Stammt der prismatische Schwefel dagegen von octaëdrischen ab, so verhält er sich wie dieser.

Seit längerer Zeit findet man in dem Handel Barren von Feinsilber (998 — 999 pro Mille) welches zur Herstellung der gebräuchlichen Legirungen wenig tauglich ist. Die damit bereitete Legirung von 950 pro Mille ist besonders brüchig und blasig und zeigt auf der Oberfläche graue Punkte, welche durch die Politur nur schwierig verschwinden und bei dem Vergolden immer wieder erscheinen.

Hr. H. Debray hat nun gefunden, dass die schlechten Eigenschaften dieses Silbers durch die Gegenwart einer geringen Menge Selens bedingt sind; dieses Selen, dessen Menge nicht einmal ein Tausendstel beträgt, findet sich in dem Silber als krystallisirtes, in der Masse vertheiltes Selensilber.

Das Selen wird wahrscheinlich bei der Scheidung des Goldes und Silbers durch die Schwefelsäure eingeführt, letztere enthält bekanntlich seit einiger Zeit häufig merkliche Mengen Selen.

Hr. E. Bertrand beschreibt ein neues Mangansilicat, welches mit anderen Manganerzen in der Grube von Adervielle, im Louronthale (Dep. des Hautes-Pyrénées) gefunden wurde; er giebt demselben den Namen Friedelit. Der Friedelit krystallisirt in carminrothen Krystallen des hexagonalen Systems (hemiëdrische Formen); Härte 4.75, Dichte 3.07. Er enthält

Kieselsäure	36.12
Manganoxydul mit etwas Eisen	53.05
Magnesia und Kalk	2.96
Wasser	7.87

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$4\,Mn\,O,\ 3\,Si\,O_2 + 2\,H_2\,O.$$

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Mai.

Hr. Terreil hält einen längeren Vortrag über die Gesetze von Dulong und Petit und Regnault, welcher er in etwas veränderter Form entwickelt. Ich habe den Einzelnheiten der Mittheilung nicht hinreichend folgen können, um dieselbe schon jetzt beurtheilen zu können und werde erst später nach Lectüre der Abhandlung, wenn dieselbe wesentlich Neues enthält, darüber berichten.

Hr. Magnier de la Source schlägt vor den Rückstand der organischen Flüssigkeiten in der Weise zu bestimmen, dass man ein kleines Quantum (circa 1 Grm.) auf einem Uhrglase in dem luftverdünnten Raume, bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Nach 24stündigem Verweilen in den luftverdünnten Raum ändert sich das Gewicht des Rückstandes gewöhnlich nicht mehr, die Resultate sind übereinstimmend.

Hr. R. D. Silva hat früher durch Versuche gezeigt, dass die gemischten Aether beim Behandeln mit Jodwasserstoff in der Kälte in der Art zerfallen, dass das kohlenstoffärmere Radical als Jodid ausgeschieden wird, während das andere Radical in der Form von Alkohol in Freiheit gesetzt wird. Diese Reaction ist besonders glatt bei den Aethern, welche eine Methylgruppe enthalten, wie Hr. Silva heute an einem neuen Beispiele darthut. Der Aethylmethyläther

$$CH_3 . O . C_2 H_5$$

zerfällt beim Sättigen mit Jodwasserstoff in der Kälte fast glatt in Jodmethyl und Aethylalkohol

$$CH_3 . O . C_2 H_5 + HJ = CH_3 J + C_2 H_5 . OH.$$

Hr. P. Miquel hat durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Bleisulfocyanat das Siliciumtetrasulfocyanat $Si(CNS)_4$ bereitet; dasselbe ist ein krystallisirter, bei 142° schmelzender Körper, welcher bei ungefähr 300° siedet. An feuchter Luft zersetzt sich dasselbe sehr leicht in Kieselsäure und Sulfocyansäure. Das Siliciumtetrasulfocyanat ist in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Hr. Miquel zeigt ferner an, dass er wahrscheinlich in ähnlicher Weise das Phosphortrisulfocyanat erhalten habe und in Bälde weitere Mittheilung darüber machen werde.

Hr. E. Gundelach beschreibt ein Doppelsalz von Calciumchinat und Calciumacetat

$$\begin{matrix} C_7 H_{11} O_6 \diagdown \\ C_2 H_3 O_2 \diagup \end{matrix} Ca + H_2 O,$$

welches beim Auflösen äquivalenter Mengen der beiden Salze und Eindampfen der Lösung entsteht. Es bildet blumenkohlartige Massen, durch Umkrystallisiren kann es nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden. Das Molekül Wasser entweicht noch nicht bei 150°, bei 180° fängt das Salz an sich zu zersetzen.

Hr. Jean berichtet über die Titration der Gerbsäure durch Jod (siehe meine letzte Correspondenz).

Hr. A. Guyard schickt zwei Notizen ein, die erste über eine Methode der Trennung von Kobalt und Nickel; die zweite über Siliciumplatin, von denen ich noch nicht habe Kenntniss nehmen können und auf welche ich daher später zurückkommen werde.

Die Nummer des Bulletin de la Société chimique vom 20. Mai enthält den Anhang einer langen Abhandlung von Hrn. A. Gautier über die Verfälschungen der Rothweine, auf die ich mich begnügen muss zu verweisen.

232. C. W. Blomstrand, aus Lund, 31. Mai 1876.

Während der seit meiner letzten Correspondenz verflossenen Zeit sind hauptsächlich folgende Untersuchungen bei uns bekannt gemacht worden.

Johann Lang: „Beiträge zur Kenntniss der Zersetzungsprodukte der Gallensäure". (Lunds Univ.-Årsskrift T. X.)

Die sowohl rücksichtlich der Chemie der Gallenkörper wie in Bezug auf ihre physiologische Bedeutung sehr erschöpfende Einleitung der Kürze wegen übergehend, erwähne ich zunächst die vordem nicht gelungene Darstellung verschiedener Salze des Taurins, wodurch entscheidende Beweise für die allerdings theoretisch zu erwartende, aber kaum experimentell nachgewiesene Fähigkeit dieses Körpers als entschiedene, wenn auch schwache Säure zu wirken, geliefert werden. Bezüglich der beschriebenen Salze — mit Silber, Quecksilber(oxyd), Blei, Cadmium, Calcium und Natrium — verdient besonders bemerkt zu werden, dass die leichte Entstehung und die Schwerlöslichkeit des Quecksilberoxydsalzes sich in vielen Fällen zur Reindarstellung des Taurins, wie auch zur Nachweisung seiner Gegenwart mit Vortheil benutzen lässt. Nach der nämlichen Methode, wonach die Benzoglycolsäure aus Hippursäure entsteht, wurde eine entsprechende Chologlycolsäure, wenn auch nicht ohne Schwierigkeit, dargestellt und die Barium-, Natrium- und Silbersalze derselben genauer untersucht. Ein anderer Versuch zur Bestätigung der chemischen Formel für die Glycocholsäure oder zur Wiederherstellung derselben aus ihren beiden Componenten gleichwie Dessaigne, durch einfaches Erhitzen von Benzoësäure und Glycochol Hippursäure erhielt, gab allerdings insofern das erwünschte Resultat, als die Vereinigung vor sich ging, aber statt der gesuchten Glycocholsäure entstand ein indifferentes Glycodystysin $C^{26} H^{39} NO^4$, was sich aber sehr natürlich erklärt, weil, wie sich aus besonders angestellten Versuchen ergab, auch beim Erhitzen der fertigen Glycocholsäure derselbe Körper entsteht. Eine hoffentlich bald in einem deutschen Journal erscheinende Mittheilung des Verfassers selbst wird das Nähere geben.

Emil Berglund: „Ueber die Imidosulfonsäure" (l. c. T. XII).

Von dieser Untersuchung, deren Resultate jetzt vollständig im Druck vorliegen, hat der Verfasser schon früher (diese Berichte IX, 252) die Hauptergebnisse mitgetheilt, wonach die älteren Angaben über die sogenannte Amidoschwefelsäure ihre volle Erklärung und zum Theil sehr wesentliche Berichtigung finden. Es wäre hier noch weniger der Platz auf eine nähere Beschreibung der verschiedenen

Salze u. s. w., wodurch die Säure sehr vollständig charakterisirt dasteht, einzugehen. Weil also hiermit ein sicherer Anhaltspnnkt gewonnen ist, hat sich der Verf. die freilich nicht leichte Aufgabe gestellt, auch über die übrigen sog. Schwefelstickstoffsäuren, wo möglich zu mehr entscheidenden Kenntnissen zu gelangen suchen, als die bis jetzt gegebenen. Die Arbeit wird also in dieser Richtung fortgesetzt.

P. Claësson: „Ueber Mercaptan" (l. c. T. XI).

Der nächste Anlass dieser Untersuchung waren die früher (diese Ber. VIII, 120) erwähnten, schwierig zu erklärenden Erscheinnngen bei Darstellung des Aethylsulfacetsäureäthers und der möglicherweise auf einer eigenthümlichen Isomerie beruhende Widerspruch mit den Ergebnissen der Versuche von Erlenmeyer nnd Lisenko über denselben Gegenstand. Es hat sich ergeben, dass wenigstens Natriumsulfaethylat — vgl. das Natriumaethylat von Wanklyn — nicht in isomeren Formen auftritt. Die Ursache des abweichenden Verhaltens im fraglichen Falle wäre theils in Verunreinignngen des Chloressigäthers (mit den höher chlorirter Säuren) theils in der leichten Zersetzbarkeit des Natriummerkaptides nnter Aufnahme von Sauerstoff zu suchen. Unter den Produkten der Oxydation beim Einwirken der Luft liess sich eine Säure unterscheiden, die vielleicht mit Maslitz' ätherschwefliger Säure identisch sein könnte. Auch in anderen Beziehungen ist das Aethylsulfhydrat untersncht worden und überhaupt eine nahe Uebereinstimmung in Reactionen mit dem Schwefelwasserstoffe nachgewiesen worden. Hierüber, sowie über die neu beschriebenen Merkaptide, oft mit $H^2 S$ ganz wie die einfachen Sulfide dargestellt, nnd endlich die Tetra- nnd Pentasulfide des Aethyls wird Verf. selbst demnächst anderswo ausführlicher berichten.

Von einer noch nicht publicirten Untersuchung Claëssons über die Rhodanessigsänre und damit isomeren oder sonst nahe stehenden Säuren wird der Verf. binnen Kurzem selbst den Berichten die hauptsächlichen Ergebnisse mittheilen.

B. Santesson: „Ueber einige Verbindnngen des Metalles Niobium." Diss. Upsala 1875.

Nach den einleitenden Bemerknngen zur chemischen Geschichte des Metalles folgt, als eigentlicher Gegenstand der Abhandlung, die Beschreibnng der vom Verf. dargestellten nnd analysirten Niobate nnd Fluorniobate mit gleichzeitiger Erwähnung der früher beschriebenen. Ansser den zwei Hydraten mit 4 und 7 $H^2 O$ auf $3 Nb^2 O^5$ sind von jenen die Natronsalze $Na^2 O, Nb^2 O^5 + 6$ aq. nnd $2 Na^2 O, 3 Nb^2 O^5 + 9$aq. analysirt worden, von diesen mehrere, die ein schweres Metall enthalten. Die meisten, nämlich diejenigen von Zn, Mn, Cd, Co nnd Ni, sind zum Theil $\frac{1}{3}$ sauer, nach der allge-

meinen Formel $M^5 H^5 Fl^{30} Nb^3 + 28$ aq. Das Ferrosalz und ein zweites Nickelsalz entsprechen der Formel $M^3 H^4 Fl^{20} Nb^2 + 19$ aq., das Kupfersalz ist $Cu^2 H Fl^{10} Nb + 9$ aq. und endlich das Quecksilbersalz $Hg^5 Fl^{20} Nb^2 + Hg Fl^2 + 16$ aq. Aus fluorwasserstoffsaurer Lösung krystallisirbar, sind sie in Wasser unlöslich und werden beim Erhitzen damit zersetzt.

Å. G. Ekstrand: „Reten und einige Derivate desselben." Diss. Upsala 1875.

In Bezug auf die Eigenschaften des Retens (aus sog. Theertalg, von einer Holztheerölfabrik bezogen) stimmen im Wesentlichen die Angaben mit denjenigen von Wahlfors. Formel $C^{18} H^{18}$, Schmelzpunkt 98.5°. Die Darstellung von seinen Substitutionsprodukten hatte überhaupt besondere Schwierigkeiten wegen der öfters in vorwaltender Menge entstehenden harzigen und syrupösen Produkte, so z. B. bei Einwirkung von Chlor. Leichter wurden die Bromverbindungen, nämlich das Di- und besonders das bei 210° schmelzende Tetrabromreten, zum Theil gut krystallisirt, erhalten. Die gewöhnlich zunächst entstehenden Additionsprodukte, wie z. B. das Dibromtetrabromid $C^{18} H^{16} Br^2 Br^4$, wurden mit alkoholischem Kali zersetzt. Mit einem Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure bildet sich vorzüglich die Disulfosäure, welche genauer untersucht wurde, bei Erwärmung wahrscheinlich auch Trisulfosäure. Ein besonderer Gegenstand der Untersuchung wurde ferner das Oxydationsprodukt mit Chromsäure oder das sog. Dioxyretisten $C^{16} H^{14} O^2$ von Wahlfors. Die öfters statt einfacher Derivate daraus erhaltenen Zersetzungsprodukte, z. B. beim Glühen mit Barythydrat der Körper $C^{22} H^{21} O$ (fest, krystallinisch) und $C^{21} H^{23}$ (flüssig), werden durch die Annahme einer vorhergehenden Polymerisirung desselben nach der Formel: $3C^{16} H^{14} O^2 = 2C^{24} H^{21} O^3$ erklärt. In Widerspruch mit den Angaben von Wahlfors konnte bei Erhitzen mit Zinkstaub kein Retisten $C^{16} H^{14}$ erhalten werden. Die in geringer Menge entstehenden festen Produkte ergaben sich als ein Gemenge von Reten und dem Schmelzpunkte (51—52°) so wie dem Aussehen nach, wahrscheinlich Dibenzyl $C^{14} H^{14}$. Zuletzt werden zwei Säuren, die sich aus dem Gemische der Oxydationsprodukte bei Darstellung des Dioxyresistens mit Sodalösung ausziehen liessen, nämlich $C^{19} H^{18} O^3$ und $C^{18} H^{17} O^2$ (?), jene bei 139°, diese bei 222° schmelzend, beschrieben. Zur wo möglich noch genaueren Feststellung der Constitution des Retens, wird die Untersuchung fortgesetzt.

A. Atterberg: Ueber die Ferrocyanverbindungen der Metallsäuren. (Öfvers. af Vet. Akds. Förh. 1875, 7; 13.)

Die Zusammensetzung dieser als amorphe Fällungen erhaltenen Verbindungen ist, ohne Rücksicht auf die auf den verschiedenen

Umständen bei ihrer Darstellung beruhenden Abweichungen, bei den verschiedenen Säuren sehr wechselnd. Gewöhnlich sind sie noch kaliumhaltig. Die Meisten enthalten sauerstoffhaltige Radicale. Nur Zinn, Antimon, Wismuth geben sauerstofffreie Verbindungen. Untersucht wurden, bezüglich des Verhaltens zum Blutlaugensalz, die Säuren von Mo, W, Vd, Nb, Ta, Ur, Ti, Te, Sn und die Oxyde von Ur, Sb, Bi. Beispielsweise mögen angeführt werden von Molybdänsäure: $2MoO^3 + K^2(MoO^2)^3\,2FeCy^6 + 20$ aq. und $2MoO^3 + K^6(MoO^2)\,2FeCy^6 + 12$ aq., von Titan $K^2(TiO)^3\,2FeCy^6 + 23$ aq. und $K^2(TiO)^{11}\,6FeCy^6 + 110$ aq. und die sauerstofffreien: $KBiFeCy^6 + 7$ aq., $Sb^4\,3FeCy^6 + 25$ aq. und $K^4Sn^{10}\,11FeCy^6 + 230$ aq. Von Wolfram und Tellur konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden, von Vanadin nur diejenigen des Bioxyds. Es werden zuletzt die analysirten Verbindungen in Gruppen nach dem Verhältniss zwischen K und Fe ($K^3 : Fe$, $K^3 : Fe^2$, $K : Fe$, $K^4 : Fe^{12}$ oder Fe^{11} und die kaliumfreien) geordnet.

Zu gleicher Zeit liefert Atterberg: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Berylliums (l. c.), wodurch die früher (diese Ber. VII, 472) erwähnten supplirt werden. Neu dargestellt sind die Verbindungen: Chlorberylliumäther $BeCl^2 + 2(C^2H^5)^2O$ (grosse Prismen), zweibasisches Chlorberyllium $BeCl^2 + BeO^2H^2$ (statt früher $\frac{1}{2}$ basisch), Diberyllium-phosphat und -arseniat $BeH.O^3.PO + 3$ aq. und $BeH.O^3.AsO + 2$ aq. und Triberylliumarseniat $Be^3O^3\,2AsO + 6$ aq. Uebrigens ist durch Versuche nachgewiesen, dass die Platinacyanverbindungen des Berylliums und Magnesiums nicht zusammenkrystallisiren (vgl. Toszinsky), und das Sulfat des Berylliums mit denjenigen von Nickel und Kobalt ebenfalls nicht.

O. Widman: „Ueber eine neue Synthese von Alizarin und die Constitution der Rufigallussäure." (l. c. 7, 37.)

Durch die Reduction mit Zinkstaub erhielt Jaffé aus Rufigallussäure Anthracen und fasste deshalb die Säure als Hexaoxyantbrachinon auf (Ber. III, 694), während H. Schiff dagegen (Ber. IV, 968) aus anderen Gründen sie als Digallussäureanhydrid betrachtet haben wollte. Wäre die erstere Auffassungsweise richtig, so möchte eine weniger weit gehende Reduction zu irgend einem von den bekannten sauerstoffärmeren Anthrachinonen führen. Andere Reductionsmethoden blieben erfolglos, aber bei Anwendung von Natriumamalgam liess sich wirklich unter den Reductionsproducten Alizarin mit Bestimmtheit nachweisen. Die Zusammensetzung wurde durch Analyse bestätigt (H 3.92, C 69.54 statt ber. 3.33 und 70.00) und die Reactionen ganz wie diejenigen des Alizarins befunden. Die Formel Jaffé's wäre hiermit bewiesen. Eine Bedeutung der Methode für die Farben-

industrie wird, so lange sich zur Reduction nur Natriumamalgam anwenden lässt, nicht erwartet.

F. L. Ekman: „Ueber die Strömungen, die in der Nähe von Flussmündungen entstehen; ein Beitrag zur Kenntniss der Natur der Meeresströmungen." (l. c. 7, 43.)

Es mag auch diese Abhandlung, worin der Verfasser die Ergebnisse seiner vieljährigen Untersuchungen über den Salzgehalt der schwedischen Meere zusammenfasst (vgl. Ber. IV, 749), hier nicht unerwähnt bleiben, obgleich allerdings ihr Gegenstand weniger die Chemie als andere Gebiete der Naturwissenschaft betrifft. In Bezug auf die experimentellen Beobachtungen erwähne ich nur die auch in practischer Hinsicht wichtige Thatsache, dass bei den ins Meer ausfallenden Flüssen ein Unterstrom von völlig salzigem Wasser je nach der Tiefe, der Beschaffenheit des Bodens u. s. w. sich in entgegengesetzter Richtung mehr oder weniger weit hinauf hereinschiebt. Z. B. der Göthafluss führt bei Götheborg ½ schwed. Meile vor dem Ausflusse ins Meer bei 2 Faden Tiefe Wasser von fast demselben Salzgehalte wie bei ähnlicher Tiefe das Meerwasser im offenen Kattegatt 1¼ Meile ausser der Flussmündung. Den eigentlichen Grund dieses bemerkenswerthen Phänomens findet der Verfasser in „der lebendigen Kraft des Oberflächenstromes und der mechanischen Einwirkung desselben auf das unten Liegende", und sucht endlich durch umfassende Untersuchungen, worauf ich hier nicht eingehen kann, in diesem bisher bezüglich der Frage über die Meeresströmungen im Grossen gänzlich übersehenen Umstande auch für diese die Erklärung zu finden. Sie werden nämlich, während man gewöhnlich nach Maury nur in der verschiedenen Schwere des Wassers ihre Ursache sucht, im ersten Raume auf die, durch die verschiedene Vertheilung des Regens, der Abdampfung, der Wärme u. s. w. veranlassten Niveauveränderungen des Wassers zurückgeführt. Jedenfalls werden durch diese sehr sorgfältigen Studien wichtige Beiträge geliefert zur endgültigen Lösung der verwickelten Frage über die im ganzen Leben der Natur so ungemein bedeutungsvolle Mechanik des Meeres.

C. E. Bergstrand: Ueber Auswitterungen von Alaunsalzen und deren Einfluss auf die Vegetation (l. c. 1, 27.)

Die schon vor langer Zeit gemachte Beobachtung, dass solche Auswitterungen, vorzüglich von sogen. Federalaun (wasserhaltiges Aluminiumsulfat) nicht gerade selten in trockengelegten Gegenden, die früher Seebuchten und Meerbusen ausmachten, z. B. in der Nähe vom Melarsee auftreten, wurde bei einer Reise in der weit nach Norden liegenden Landschaft Westerbotten in sehr auffallender Weise bestätigt, indem in dortigen Meeresgegenden die Entstehung dergleichen

Salze sehr häufig vorkommt nnd nicht selten in solcher Menge, dass der obere sandige nnd kalkarme Boden bis 3 pCt. Federalaun enthält. Während nnn schon bei einem Gehalt von 0.5 pCt. dieses Salzes die gewöhnlichen Culturgewächse anssterben, musste es anffallen, dass die wegen ihres Wohlgeschmacks nnd Aroma's berühmten Ackerbeere (Rubus arcticus) gerade in diesen Gegenden sehr gut gedeihen, und zwar sogar, wo jede andere Vegetation wegen der Salzauswitterungen verschwunden ist. Bei der hierdurch veranlassten, chemischen Untersuchnng ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die von der trockenen Pflanze 4.68 pCt. ausmachende Asche bis zn 12.60 pCt. Schwefelsäure und 5.59 pCt. Thonerde (!) enthalten kann, weniger aber, z. B. etwa 5 pCt. Schwefelsäure, wenn der Boden noch anch anderen Gewächsen, wie Gras- und Getreidearten, fortzuwachsen zuliess. Ein neues Beispiel der verschiedenen Bedeutung von der Beschaffenheit des Bodens für Gewächse verschiedener Grnppen.

Ich lasse schliesslich für diejenigen Leser der Berichte, welche sich anch für die mineralogische Chemie interessiren, die wichtigeren Beobachtungen in Bezug auf die Mineralogie in kurzer Uebersicht und wenn auch mit Gefahr zum Theil Bekanntes zu erwähnen, des Zusammenhanges wegen etwas weiter zurückgreifend folgen.

G. Lindstrom: Ueber die Znsammensetznng des Magnetkieses. (Öfvers. af Vet. Akds. Förh. 1875, No. 2; 25.)

Sechs vom Verf. selbst ausgeführte Analysen des Minerales von verschiedenen Fundorten werden mit sämmtlichen bekannten älteren zusammengestellt. Als allgemeiner Ansdruck der Zusammensetzung lässt sich daraus am ehesten die Formel $Fe^7 S^8$ herleiten. Es lässt sich doch auch, wie Verf. zuletzt bemerkt, nach der Theorie von Nordenskiöld (Corr. VII, 475) das Mineral als Einfachschwefeleisen und der überschüssige Schwefel als nnwesentlicher, additioneller Bestandtheil betrachten und somit anch die wechselnde Zusammensetznng erklären.

A. E. Nordenskiöld: Krystallographische und chemische Untersuchnng einiger Flnormineralien von Ivitnle Grönland. (Oefversigt af geolog. Föreningens: Stockholm Forhandlingar 11, 81).

Eine Analyse des Ralstonits von Brush führt zur Formel $RAl(OFl)_4 + 2H^2O$. Das octaëdrisch krystallisirende Mineral wird demgemäss als ein Spinell betrachet, worin nach der soeben berührten Theorie das Wasser additionell auftritt. Ferner wird der Thomsenolith einer eingehenden krystallographischen Untersuchung nnterworfen und demnach einem ganz neuen Krystallsysteme, nämlich dem „klinoqnadratischen“ zugerechnet. Der Name des neuen Sy-

stemes deutet darauf hin, dass sich dasselbe zu dem quadratischen ganz so verhält, wie das klinorhombische zum rhombischen, indem nämlich die Ortho- und Klinodiagonale gleich gross sind.

Die folgenden, die besondere Mineralogie Schwedens betreffenden Angaben über verschiedene, zum Theil auch für die Wissenschaft neue Mineralien sind sämmtlich der letztgenannten Zeitschrift (Öfv. af geol. etc.) entnommen.

Bekanntlich lassen sich für Schweden (so wie auch für Norwegen) diejenigen Mineralvorkommnisse als besonders charakteristisch bezeichnen, welche mit dem häufigen Auftreten der Pegmalitgranite zusammenhängen. Es gehören hierher die interessanten, durch ihre seltenen Bestandtheile (von erde- und säurebildenden Metallen) ausgezeichneten Mineralien.

Die Zahl derselben ist durch die von Nordenskiöld und G. Lindström untersuchten Mineralien von Nohl in Westergöthland Nohlit (l. c. I, 7) und (II, 162) Blomstrandit (Urantitanoniobat) bereichert worden. G. Lindström giebt (II, 213) die Analyse eines berylliumreichen Gadolinitis von einem neuen Fundorte (Flora Tuna).

Von den Erzgruben, mit denen übrigens die schwedischen Mineralvorkommnisse fast ausschliesslich verknüpft sind, sind besonders die Wermlandsgruben, vor anderen doch diejenige von Långban in dieser Hinsicht berühmt, und zwar besonders wegen der vielen neuen Combinationen, die in später Zeit, vorerst durch Igelström, von dort bekannt geworden sind und immer neu entdeckt werden. Der Reichthum an Mangan ist übrigens für die genannte und einige andere Gruben derselben Gegend charakteristisch. Als Hauptgruppen der für diese besonderen Localitäten mehr kennzeichnenden Mineralien konnte man die Oxyde, die Silicate und die Arseniate unterscheiden.

Was die Oxyde betrifft, ist die Auffindung des merkwürdigen Manganosites MnO (II, 179 und III, 123), schon früher hier (VIII, 130) erwähnt worden.

Von Silicaten finden sich verschiedene, die man als Artveränderungen der normalen Bi- und Monosilicate des Mangans, des Rhodonits und dem Tephroits, betrachten konnte, aber auch nach den verschiedenen basischen Bestandtheilen und den darauf beruhenden oft sehr verschiedenen Eigenschaften als selbstständige Mineralspecies annimmt. Zu den zuerst bestimmten Bisilicaten dieser Art oder dem Richterite und Schefferite schliessen sich der von O. Holst beschriebene Marmairolith (II, 529), der wasserhaltige Hydrorhodonit $RO, SiO^2 + H^2O$ von N. Engström und ein von demselben untersuchtes wasserfreies Bisilicat, das gleich wie das vorige auch Lithium enthält (II, 469).

Wahrscheinlich ebenfalls ein Bisilicat, das sich als solches sehr natürlich den vorigen anschliessen sollte, ist der von Nordenskiöld

soeben neu angekündigte Ganomalit (griech. γάνωμα Glasur), ein Bleimangansilicat, mit dessen Analyse G. Lindström noch beschäftigt ist, worin also, was freilich bei Silicaten selten vorkommt, Blei das Mangan vertritt (PbO ca. 35 pCt.).

Von dem Tephroite liessen sich, nach meinen Versuchen zu urtheilen, allerdings auch besondere Artveränderungen, was doch bisher nicht geschehen ist, annehmen.

Von den vorigen gänzlich verschieden ist dagegen der neuerdings (III, 128) von mir beschriebene, seinerseits nicht weniger bemerkenswerthe Baryllith, der Zusammensetzung nach ein manganfreies Barytthonerdesilicat, aber nicht, wie man erwarten konnte, der Feldspathgruppe angehörend (mit 46 pCt. BaO).

In der Zusammensetzung nicht weniger wie die Silicate wechselnd sind auch, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, die Arseniate des fraglichen Fundortes, seien sie übrigens entweder chlorhaltig nach Typus des Mimetites mit umgekehrt Mn und Ca das Blei vertretend, wie in dem von hier lange bekannten Hedyphane, oder chlorfreies $3RO, As^2O^5$, wie der bis vor Kurzem seit längerer Zeit nicht wiedergefundene Berzeliit. Als nahezu chlorfrei (0.07 pCt.) schliesst sich am nächsten zu dieser Gruppe ein von C. H. Lundström (II, 178) unter dem Namen Karyinit (aus griech. nussbraun) beschriebenes Mineral, worin Pb, Ca, Mn zu ziemlich gleicher Menge eingehen. Hierzu kommen basische Salze, wie z. B. der Chondroarsenit Igelström's (von Mn). Sehr eigenthümlich ist ein ungemein stark basisches Chlorarseniat vom Blei, das mir unter die Hände gekommen ist, aber noch in zu geringer Menge zugänglich war, um seine ungewöhnlich abweichende Zusammensetzung mit genügender Sicherheit feststellen zu können.

Bei einer anderen der Wermlandsgruben, Nordmarli, wurde vor einigen Jahren ein sehr hübsches Schwefelwismuthsalz von Blei und Eisen angetroffen, nach der Analyse von C. H. Lundström (II, 178) $FeS, 2PbS, Bi^2S^3$, aber meines Wissens noch nicht mit Namen belegt. Ueber das erneute Auftreten des für diese Grube charakteristischen, gut krystallisirenden Pyrosmalithes, sowie über einige andere Mineralfunde daselbst (Scheelit, Hornblende in eigenthümlichen Zwillingen u. s. w.) wird (II, 407) von A. Sjögren berichtet. Das Auffinden eines zweiten Fundes des Pyrosmalithes (in blättrig derbem Zustande) in Dänemark wird von Nordenskiöld mitgetheilt und später (III, 116) von N. Engström das Mineral analytisch bestimmt.

Ein selenhaltiges Mineral von Falun, wahrscheinlich ein Gemenge von metallischem Bi mit PbS, Bi^2S^3, ist von Atterberg analysirt worden (II, 77), ebenso zwei Pseudomorphosen von Kararfoet bei

Falun, nämlich „amorpher Damonrit“ nach Pyrophysalit und „Pseudosmaragd“ nach Smaragd (II, 402).

E. Bergstrand beschreibt (II, 77) die Vorkommniss einer lange Zeit als Malerfarbe benutzten Vivianiterde in Wemdalen, Norrland.

Unter dem Namen Matricit beschreibt N. O. Hoht (II, 529) ein wasserhaltiges Monosilicat $2 Mg O, Si O^2 + 2 aq.$, welches den Mutterstein bildet für den sehr merkwürdigen, von H. V. Tiberg (I, 84) entdeckten, dem Apatite sehr nahe stehenden, aber rhombisch krystallisirenden Spodiosite.

Eine Analyse des schön krystallisirenden Chondrodites von Kopparberg durch O. Widman bestätigt die durch von Rath gegebene Formel: $5 Mg O, 2 Si O^2$, mit Fl in wechselnder Menge statt O.

Bezüglich eines Kupfererzes von Ural theilt Nordenskiöld (III, 117) die Analyse mit und giebt als vielleicht mögliche Formel: $5 \dot{R}^2 (\ddot{S}i, \ddot{C}) + 2 \ddot{F}e^2 \dot{H}^3 + aq.$ an.

Der Taberg Smålands in der Nähe von Jönköping ist wenigstens den Namen nach auch den Chemikern wohl bekannt, nämlich als erste Quelle des Elementes Vanadin. Noch mehr hat der eisenreiche Bergklumpen, wo seit Jahrhunderten das Erz von der Höhe (von bis zu 400 F. über der Thalsohle) statt, wie gewöhnlich, aus der Tiefe gebrochen wird, die Geognosten, und zwar auch ausländische, wie von Deutschen z. B. Werner und Hausmann, beschäftigt. Die dichte, magneteisenreiche Gebirgsart ist bisher als Trapp oder Grünstein, später auch als Serpentinfels bezeichnet worden. Infolge mikroskopischer Untersuchungen zeigt nun O. Sjögren (III, 42), dass neben Magnetit Olivinfels mit nur hie und da eingesprengten Körnern von Plagioklas die Masse ausmacht. Der Olivin ist entweder farblos oder gewöhnlich von einer fein vertheilten dunkelfarbigen Substanz (vielleicht der Vanadinführenden) bräunlich, bisweilen, wie auch der Feldspath, mehr oder weniger serpentinisirt. Amphibol und Pyrosen fehlen gänzlich. Der schon vordem ziemlich vereinzelt stehende Berg wird durch diese Beobachtung allerdings nicht an Interesse verlieren.

Im Zusammenhang hiermit erwähne ich die geognostisch gewiss nicht unwichtige Untersuchung von C. W. Brögger und H. Reusch in Christiania über die, an sich wie wegen der Begleitmineralien (vor Allem des Enstetites) sehr interessanten Apatitvorkommnisse Norwegens. Dass sie schon in einem deutschen Journale gedruckt vorliegt, macht, ohne Rücksicht auf den schon stark beanspruchten Raum, jede nähere Mittheilung überflüssig.

Auch die Fortsetzung der verdienstvollen „Krystallographischen Untersuchungen“ von H. Topsöe (jetzt von verschiede-

nen Nitriten, Cyaniden u. s. w.) kann ich hiermit um so mehr nur vorübergehend erwähnen, weil die Abhandlung schon von Anfang an (Ber. der Dän. Wiss. Akad. Jän. 1876) in deutscher Sprache abgefasst ist.

Ich erwähne endlich die Abhandlung von K. J. Steenstrup über „die Nordenskiölschen Eisenmassen nnd das Vorkommen von gediegenem Eisen in Basalt", wodurch er vorzüglich aus geognostischen Gründen, auf eigenen Untersuchungen am Orte selbst fussend, die terrestrische Natur des bekannten Grönländischen Eisens zu beweisen sucht (Meddelelser fra den Naturhistorische Forening). Nordenskiöld tritt (Grol. Förs.-Forh. III, 121) gegen denselben auf und bleibt fortwährend bei seiner Ansicht, dass die Eisenmassen kosmischen Ursprungs sind. Für ein näheres Eingehen auf die interessante Frage ist hier nicht der Platz.

Berichtignngen.

Heft 6, Seite 459, Zeile 1 v. o. lies: „--- $N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown R \end{matrix}$" statt „--- $\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown R \end{matrix}$".

Heft 8, - 624, - 6 v. u. und Seite 625, Zeile 8 v. o. lies: „Preyer" statt „Preger".

Heft 9, - 659, - 8 v. o. lies: „Mollenkopf" statt „F. Wollenkopf".

Nächste Sitzung: Montag, 12. Juni.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 12. Juni 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. C. Bödecker, Professor der Chemie an der Universität Göttingen,
Dr. Rudolf Heidenhain, Professor der Physiologie an der Universität Breslau,
Dr. Th. Zöller, Professor, Franzensring 16, Wien,
Otto Rauch, Schellingstrasse 39 b. I., München,
F. Wrubl, Assistent am chem. Labor. der Hochschule für Bodencultur, Laudonstrasse 17, Wien,
Robert Hellon, Bank of Whitehaven, Whitehaven, England,
Dr. Meinhard Hoffmann, 40 Weberstrasse, Bonn,
Dr. L. Paul, Gasanstalt, Elberfeld,
A. Schmitz,
R. Alberti,
E. Sauer,
F. Gebhard,
O. Krafft,
B. Kochendörffer, } Chemisches Institut der Universität Strassburg,
L. Grube, Assistent am Göttinger Universitätslaboratorium, Grone bei Göttingen,
Anton Orlowsky, Assistent des forst- und landwirthschaftlichen Instituts Neu-Alexandria, Gouvernement Lublin.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Dr. F. Wibel: Die Fluss- und Bodenwässer Hamburgs. Hamburg 1876.
Walter Noel Hartley: Air and its nelations to Life. London 1876.
Pfaundler: Ueber das Wesen dee weichen oder halbflüssigen Aggregatzustandes; über Regelation und Rekrystallisation.
G. Gerlich: Ueber die Einwirknng von Benzoylchlorid anf Cyanamid nnd Natriumcyamid. Dissert.
Dr. C. Schrader: Zur Manchester-Schule. Streiflichter auf die gegenwärtige Lage der dentschen Indnstrie. Leipzig 1876.

Im Austausch:

American Chemist. *Vol. VI*, *No.* 9.
Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 181, Heft 2.
Archives des sciences physiques et naturelles. No. 220. (*Avril* 1876.)
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. T. 41, No. 3 u. 4.
Bulletin de la Société chimique de Paris. T. 15, No. 10 u. 11.
Chemisches Centralblatt. No. 21, 22, 23.
Journal of the Chemical Society. Mai 1876.
Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien. Jahrg. 1876, XXVI. Bd., No. 1. Jan., Febr., März.
Le Moniteur scientifique. Juni 1876.
Polytechnisches Notizblatt. No. 10, 11.
Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXV, Heft 4, 5.
Revue scientifique. No. 47—50.
Deutsche Industriezeitung. No. 21—24.

Durch Kauf:

Comptes rendus de l'Académie des Sciences. No. 21, 22, 23.
Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 220, Heft 5.

Mittheilungen.

233. C. Grünzweig und R. Hoffmann: Ueber Ultramarin-Krystalle.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1875 erwähnt der Verfasser, Rudolf Wagner, unsere Notiz über Ultramarinkrystalle, welche der Jury der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 übergeben wurde, und bringt dieselbe in Beziehung mit einer späteren Mittheilung von Ernst Büchner über Ultramarin (diese Berichte VII, 989). In dieser Mittheilung giebt der Letztere an, er habe in einer von ihm mit dem Mikroskop untersuchten Probe von Ultramarin Quarzkrystalle gefunden und hieraus schliesst er, dass das, was wir als Ultramarinkrystalle bezeichnet hätten, „Quarzkryställchen, an welche der blaue Farbstoff angeheftet ist", gewesen seien. Wir haben s. Z. diese Mittheilung von E. Büchner ohne Erwiderung gelassen, weil derselbe offenbar nur in leicht hingeworfener Weise einige Beobachtungen und Versuche behandelt, die den Kern der Sache kaum berühren. Auch kann durch Büchner's Widerspruch nicht leicht ein Missverständniss oder ein Zweifel an der Zuverlässigkeit unserer früheren Beobachtung veranlasst werden, sobald man nur beide Arbeiten im Wortlaut vergleicht. An der oben erwähnten Stelle in Wagner's Jahresbericht wird aber der von Büchner und von uns mitgetheilten Thatsachen nur in ganz kurz gehaltenem Auszug gedacht und hierin sehen wir eine nahe liegende

Gefahr für spätere Missverständnisse, welchen wir durch näheres Eingehen auf die Sache an dieser Stelle entgegentreten möchten.

Zu diesem Zweck glauben wir zunächst unsere Mittheilung über Ultramarinkrystalle an die Jury der Wiener Weltausstellung hier wörtlich anführen zu müssen, da dieselbe im Wortlaut wohl nicht in weiteren Kreisen bekannt geworden ist. Dieselbe lautet:

Ueber Ultramarin.

Nachtrag.

Nachdem vorliegende Arbeit (Notizen für die Jury der Welt-Ausstellung zu Wien 1873) im Druck vollendet war, hat mein Mitarbeiter Hr. Grünzweig die krystallinische Beschaffenheit des fabrikationsmässig dargestellten Ultramarins sicher nachgewiesen.

Von meinen ersten Versuchen zur Isolirung des weissen Ultramarins aus dem grünen Rohprodukt der Fabrikation (dargestellt bei sehr hoher Temperatur aus reinem Thon, Glaubersalz und Kohle) war eine nicht ganz weiss, sondern blass-grünlich gefärbte Probe zurückgelegt worden, weil spätere Präparate reiner von Farbe ausfielen. Letztere, sowie sonstige Proben von grünem und blauem Ultramarin wurden unter dem Mikroskop untersucht, konnten aber bei der angewandten 450-fachen Vergrösserung nicht mit Sicherheit als krystallisirte Körper erkannt werden. Als aber neuerdings Präparate aus oben erwähnter Probe bei derselben Vergrösserung untersucht wurden, zeigte es sich, dass dieselbe ganz und gar aus deutlich erkennbaren, und viel grösseren Krystallen bestand, als die früher untersuchten Proben. Die meisten Krystalle waren rundum ausgebildet, so dass die untenstehend abgebildeten Figuren mit aller Sicherheit erkannt und in jedem später untersuchten Präparat aus derselben Probe mit Leichtigkeit wieder aufgefunden werden konnten. Die grünliche Farbe verschwand unter dem Mikroskope fast ganz; die Krystalle erschienen glashell und fast farblos. Bei gelindem Abbrennen mit Schwefel trat Blaubildung ohne Formveränderung der Krystalle ein; man sah genau dieselben Figuren wie früher, nur in allen Farbübergängen bis zum tiefsten Blau, wie es schon in dem Abschnitt über weisses, grünes und blaues Ultramarin der kieselarmen Reihe beschrieben worden ist. Als nachher die mikroskopische Untersuchung zahlreicher Proben von rohem, jedoch ausgewaschenen Ultramarin, sowohl aus der kieselarmen als auch aus der kieselreichen Reihe wieder aufgenommen wurde, fanden wir bei allen ähnliche Formen, aber die Krystalle waren ohne Ausnahme viel kleiner und deshalb nicht genau so zu erkennen als jene. Von fremden Beimischungen war in guten Fabrikationsprodukten nichts aufzufinden. Hiernach halte ich es für zweifellos, dass das künstlich dargestellte Ultramarin eine wirklich krystallisirte Substanz ist und bei

den jetzt üblichen Fabrikationsmethoden in einem hohen Grad von Reinheit erhalten werden kann. Wird das rohe Ultramarin auf Nassmühlen fein gemahlen, wie es in der Fabrikation üblich ist, so ist von den Krystallformen nichts mehr zu erkennen; daher mag es kommen, dass das künstlich dargestellte Ultramarin nicht schon früher als ein krystallisirter Körper erkannt worden ist.

Marienberg, im Juli 1873.

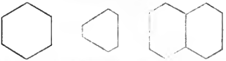
Dr. Reinhold Hoffmann.

Ultramarin-Krystalle.

Häufigste Form.



Seltnere Formen.



Bemerkungen: Je zwei gegenüberliegende Kanten sind parallel. Die Winkel sind jedenfalls annähernd, vielleicht genau gleich gross. Die Krystalle scheinen flach tafelförmig ausgebildet zu sein.

Der Wortlaut dieses Nachtrages zu unserer zugehörigen grösseren Arbeit über Ultramarin, welche wir als bekannt voraussetzen zu dürfen glauben, da dieselbe in Wagner's Jahresbericht für 1873 wortgetreu aufgenommen wurde, könnte wohl schon genügen, um jeden Zweifel darüber zu zerstreuen, dass wir nicht Quarzkrystalle für Ultramarin angesehen haben, wenn auch E. Büchner in seinen Präparaten Quarzkrystalle gefunden haben mag [1]). Da aber die Beobachtung sehr kleiner Krystalle mit dem Mikroskope immerhin schwierig ist, so haben wir jede Gelegenheit benutzt, um unser eigenes Urtheil durch Beobachtungen Anderer prüfen zu lassen. Insbesondere haben wir Hrn. Vogelsang in Delft, der kurz vorher seine ausgezeichnete mikroskopische Untersuchung über die natürlichen Ultramarin-Verbindungen veröffentlicht hatte, um eine Untersuchung unseres oben besprochenen Präparates gebeten. Dieselbe Bitte richteten wir auch an Hrn.

[1]) Er giebt die Analysen von zwei Präparaten, von welchen das eine 80.95 pCt. Kieselsäure bei 4.15 pCt. Schwefel, das andere 46.15 pCt. Kieselsäure bei 9.15 pCt. Schwefel enthalten soll. Hiernach müssen beide Proben zu den kieselreichen Ultramarinen gerechnet und als sehr unrein bezeichnet werden. Für das unter dem Mikroskop untersuchte Präparat wird keine Analyse mitgetheilt; es ist jedoch zu vermuthen, dass dasselbe ebenfalls kieselreiches Ultramarin gewesen und aus quarzhaltigem Thon dargestellt wurde, während unser Präparat der kieselarmen Reihe angehörte, aus ganz sandfreiem Thon dargestellt wurde und frei von Quarz war.

F. Knapp in Braunschweig, von welchem uns durch mündliche Besprechung bekannt war, dass er mit Untersuchungen des Ultramarins beschäftigt sei und *a priori* entgegen unserer Ansicht annehme, dass das Ultramarin eine ähnliche Constitution wie manche gefärbte Gläser haben könne, also nicht von homogener krystallinischer Beschaffenheit sei. Beide Herren haben unsere Bitte bereitwillig erfüllt und uns folgende Mittheilungen gemacht.

H. Vogelsang schrieb am 14. Februar 1874: „Mit vielem Interesse habe ich das krystallisirte Ultramarin mikroskopisch untersucht, und will ich ihnen meine Ansicht darüber in Kürze mittheilen.

Ob das ganze Produkt krystallinisch entwickelt ist, dürfte wohl zweifelhaft sein, an vielen Körnchen ist bei stärkster Vergrösserung (1200—1500) deutlich eine rundliche Umgrenzung wahrzunehmen. Der grössere Theil ist krystallinisch, aber doch nicht ganz gleichartig, also in physikalischem Sinne jedenfalls nicht homogen. Die Kryställchen sind so klein, dass an eine Winkelbestimmung nicht zu denken ist; da aber bei weitem die meisten isotrop, einfach brechend, sind, so kann man  diese nur für regulär halten, womit auch die oktaëdrische Umgrenzung (in der Richtung einer trigonalen Axe verkürztes Oktaëder) übereinstimmt. Die kleinen quadratischen Umrisse , die man auch zuweilen unterscheidet, sind vielleicht eher dem Dodekaëder als dem Würfel zuzuschreiben, da ersteres ja bei den betreffenden natürlichen Verbindungen bei weitem die gewöhnliche Form ist. Ausser diesen regulären Körnchen sind aber wenige entschieden polarisirende, also doppelt brechende, nicht reguläre Körnchen dazwischen, deren Form ich vorläufig nicht anzudeuten wage, weil ich sie noch nicht in wohl bestimmbarer Umgrenzung resp. Grösse gefunden habe. Es sind aber auch grüne Körnchen darunter, bei gewöhnlichem Licht sind sie nicht zwischen den andern herauszufinden. Die rundlichen Körnchen sind wahrscheinlich der ersten Modification zuzurechnen und ob überhaupt ein wesentlicher chemischer Unterschied besteht, wird schwer zu ermitteln sein. Vereinzelt sieht man auch formlose blaue Körnchen, die aber vielleicht als zufällige Eindringlinge zu betrachten sind."

Die Mittheilung des Hrn. Knapp ist vom 24. Februar 1874 und lautet:

„Gleich nach Empfang der kleinen Probe ging ich damit an das Mikroskop und habe darin ohne Schwierigkeit unzweifelhaft Krystalle und ungefähr in der Form der Zeichnung, die Sie ebenfalls die Güte hatten, mir zukommen zu lassen, gefunden. Die fortgesetzte Untersuchung zeigte aber gleichzeitig, dass die Krystalle in der Masse sehr spärlich vertheilt sind und bei weitem die Ausnahme und nicht die Regel ausmachen. Dies scheint mir mehr gegen als für Ihre Ansicht

zu sprecben, dass sie Ultramarin sind, es müsste nachzuweisen sein, dass diese Krystalle blau zu werden vermögen nnd selhst dann läge kein nnhedingter zwingender Beweis vor, dass der hlane Ultramarin eine homogene chemiscbe Verbindung ist. Was ich bis jetzt von Ultramarin weiss und erfabren bahe, drängt mich mehr nnd mehr zur Vermuthung des Gegentbeils, was ich ancb *a priori* wahrscheinlicber finde. Doch habe icb bis jetzt vergeblich einen schneidenden Beweis für das eine oder das andere gesucbt."

Der Mittheilung des Hrn. Vogelsang haben wir nichts heiznfügen; zu derjenigen des Hrn. Knapp erwähnen wir ergänzend, dass wir das Blauwerden der ursprünglich kaum blass-gelb-grün gefärbten Krystalle heim Abbrennen mit Schwefel oftmals mit aller Sicherheit beobachtet haben. Wir können mit aller Bestimmtheit behaupten, dass dieser Uehergang ohne Formändernng der Krystalle stattfindet, dass also genau dieselben Formen sowohl farblos als auch intensiv nnd gleicbmässig blau gefärht anftreten. Oh diese Veränderung in der Farbe nnter Bestehenbleihen der Krystallform als eine nnr physikalische oder gleichzeitig auch als eine cbemisch aufzufassende nnd wie dieselbe theoretisch zu erklären ist, das wollen wir nach wie vor dahin gestellt sein lassen. Wir hahen auch in der Auffindung der Ultramarinkrystalle niemals einen zwingenden Beweis dafür gesehen, dass das, was man reines Ultramarin zu nennen gewohnt ist, in dem Grad seiner Reinheit mit einem rein krystallisirten Salze zn vergleichen, also als eine ahsolut homogene Snbstanz aufznfassen sei. Wir balten aber den Nachweis üher das Auftreten von Ultramarinkrystallen in dem roben Ultramarin der Fahrikation für eine sehr wicbtige Beigabe zu den übrigen Gründen, welche dafür sprecben, dass man es hei den zahlreichen, bis jetzt bekannten Ultramarinverhindnngen mit wirklichen chemischen Individnen zu thun hat, deren Zusammenhang nnter einander und deren chemische Constitution erst zum Theil aufgeklärt ist.

Jeder Zweifel am Bestehen gnt beobachteter Tbatsachen ist der weiteren Erkenntniss der Wahrbeit ehenso schädlich, wie zn weit gehende Scblüsse aus den Ersteren. Jede neue Arbeit über Ultramarin ist seither von einer dieser heiden Gefahren hedrängt worden; unsere heutige Mittheilnng ist dazu bestimmt, Gefahren ähnlicher Art, die auch unserer Arheit drohen könnten, von vor herein entgegen zu treten.

Marienhnrg, 26. Mai 1876.

234. B. W. Gerland: Ueber einige Verbindungen des Vanadins.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die schönen Untersuchnngen Roscoe's haben in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker anf das Vanadium gelenkt. Seitdem sind seine Verbindnngen Handelsartikel geworden; die Technik hat sie bereits mit Vortheil zur Erzeugung des Anilinschwarz verwandt nnd ihre merkwürdigen Eigenschaften lassen znversichtlich andere Benntznng erwarten. Das Vanadium wird nnn auch das Interesse der Chemiker nm so mehr in Anspruch nehmen, als es bis vor Kurzem vernachlässigt war. Unter diesen Umständen hoffe ich Nachsicht für die Mittheilnng unvollendeter Arbeiten zu finden.

I. Sulfate des Vanadtetroxyds.

1a) Va_2O_4, $3SO_3$, $4H_2O$. Unlösliche Form.

Die Lösnng des Vanadpentoxyds in Schwefelsäure bei Gegenwart von Reductionsmitteln wie Schwefligsäure, Oxalsäure, Salzsäure oder Alkohol hinterlässt beim Abdampfen einen blauen Syrup, aus welchem bei weiteren Erhitzen, oder besser auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure das Salz in lichtblauen, sehr feinen Nadeln abgeschieden wird; während in der sauren Mutterlange nnr sehr wenig Vanad gelöst bleibt. Letztere wird möglichst vollständig abgegossen, der Krystallbrei unter Vermeidung von Erwärmnng mit Wasser gemischt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser oder vortheilhafter mit verdünntem Alkohol gewaschen. Zwischen Filtrirpapier gepresst und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurde die Verbindung analysirt.

	Gefunden.		Verlangt für Va_2O_4, $3SO_3$, $3H_2O$.	Verlangt für Va_2O_4 $3SO_3$, $4H_2O$.
SO_3	51.48		52.10	50.14
Va_2O_4	35.21		36.17	34.81
H_2O (Verlnst bei 100°)	3.58	13.31	11.73	15.05
H_2O (Differenz)	9.73			
	100.00		100.00	100.00

Das Gewicht wird nach 24stündigem Trocknen im Lnftbad bei 100° noch nicht constant. Die Schwefelsäure wnrde als Barinmsulfat aus der Lösung des Rückstandes in mit Salzsäure versetztem Wasser mittels Chlorbarium gefällt. Das Filtriren des Bariumsulfates ist sehr schwierig, da es trotz längerer Digestion im Wasserbad dnrch das Filter geht; Befeuchten desselben mit Salmiaklösung verhindert jedoch dieses. Nach dem Auswaschen ist das Bariumsulfat frei von Vanad. Aus dem Filtrat wnrde das Barium mittels Schwefelsäure gefällt und

in der klaren Lösung das Vanadtetroxyd mit Permanganatlösung volumetrisch bestimmt.

Aus obigen Zahlen ergiebt sich das Verhältniss: $Va_2O_3 : 3.04 SO_3$. Dagegen lässt die Analyse Zweifel über den Wassergehalt zwischen $3 H_2O$ nnd $4 H_2O$, die ich durch weitere Versuche zu lösen suche. Wahrscheinlich entspricht die Formel: Va_2O_4, $3 SO_3$, $4 H_2O$ der Verbindung, von welcher ein Theil des Wassers bereits an trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur abgegeben wird.

Diese Kryställchen lösen sich in kaltem Wasser nur sehr langsam und noch weuiger wirkt verdünnter Alkohol auf dieselben; dagegen werden sie von heissem Wasser rasch aufgenommen. Der Lnft ausgesetzt zerfliessen sie zu einer honigartigen, blauen Masse.

b) Va_2O_4, $3 SO_3$, $15 H_2O$. Lösliche Form.

Diese Verbindung wird erhalten durch Behandlung der zum Syrup abgedampften Lösuug der Krystalle mit starkem Alkohol nnd ebenso aus der freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung, wie sie oben zur Darstelluug der Kryställchen benutzt wurde. Sie muss stark eingedampft, (jedoch nicht bis zur Ausscheidung festen Salzes) und alsdann mit concentrirtem Alkohol übergossen werden. Dieser nimmt die überschüssige Schwefelsäure und wenig der Vanadverbindung auf. Nach wiederholter Behandlung und Durchkneten mit frischen Mengen von Alkohol nimmt letzterer keine blaue Farbe mehr an, enthält aber immer unbestimmbare Mengen von Schwefelsäure. Das Sulfat bleibt als durchsichtige Masse von Wachsconsistenz, die sich durch längeres Verweilen über Schwefelsäure nicht ändert, zurück.

Die Analyse des so getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden.		Die Formel Va_2O_4 $3 SO_3$, $15 H_2O$ verlangt
H_2O Verlust bei 100° in 24 Stunden	21.74		
- - - in 3 -	0.39		
- - 125° in 12 -	3.06		
- - - in 3 -	0.17		
im Rückstand (Differenz) . .	14.98		
		40.34	39.91
Va_2O_4		24.78	24.62
SO_3		34.88	35.47
		100.00	100.00

Es entsteht beim Trocknen dieses Salzes nnd längerem Erwärmen auf 125° nicht die früher beschriebene Verbindung; der Rückstand enthält über 5 Mol. H_2O nnd ist auch noch in kaltem Wasser und in verdünntem Alkohol rasch löslich. Die Lösungen beider Salze in Wasser verhalten sich aber in jeder Beziehung gleich.

Es ist mir nicht gelnngen, aus diesen Lösungen Krystalle zu erhalten, weder durch langsames Verdunsten derselben über Schwefel-

säure, noch auch durch Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure oder durch vorsichtiges Uebergiessen mit Alkohol.

Die Lösung des Sulfates wird auf Zusatz von Ammoniumvanadat stark dunkelgrün, bleibt aber in der Kälte klar; beim Kochen dagegen entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich als harte, spiegelnde Kruste fest an die Gefässwand legt, während die Flüssigkeit heller wird; Na_2HPO_4 erzeugt mit der Sulfatlösung einen voluminösen, graublauen Niederschlag, der leicht vom Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie von Essigsäure gelöst wird; K_2CrO_4 bildet einen gelbbraunen Niederschlag.

Mit Kaliumsulfat verbindet sich das Vanadsulfat zu einem leicht löslichen Doppelsalz; die Lösungen von 1 Mol. $Va_2O_4\,3SO_3$ und 1 Mol. K_2SO_4 trocknen über Schwefelsäure zu einem klaren Syrup ein, aus welchem sich nach vielen Tagen ein hellblaues Pulver abscheidet. Kaltes Wasser löst dasselbe nur sehr langsam; verdünnter Alkohol wirkt noch weniger und entzieht ihm das Vanad nicht. Mit der Untersuchung dieser Verbindung bin ich noch beschäftigt.

Das unlösliche Vanadsulfat oder das lösliche, bei 125° getrocknet, gaben, in einem dünnen Reagensglas längere Zeit in kochende Schwefelsäure oder schmelzendes Blei getaucht, langsam Wasser ab, das wenig Schwefelsäure enthält; jedoch blieben die Proben beider nach mehrstündigem Verweilen bei dieser Temperatur (330°) noch vollständig in Wasser löslich. Werden dieselben, oder die Lösung, aus welcher sie dargestellt sind, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und einige Zeit gekocht, so scheidet sich ein schweres Pulver von hell graugrüner Farbe ab, welches die folgende Verbindung ist:

2a) $Va_2O_4,\ 2SO_3$. Unlösliche Modification. Auf die beschriebene Weise dargestellt, bildet sie mikroskopische Krystalle; diese sind vollständig unlöslich in kaltem Wasser, auch Monate lange Digestion damit bewirkt keine Aenderung. Erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen mit Wasser nimmt dasselbe eine schwach blaue Farbe an. Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure beschleunigt die Einwirkung in sehr geringem Grade. Mit wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzt, tritt in ca. 12 Stunden vollständige Lösung ein; dagegen bildet sich bei Anwendung von mehr Wasser in der blauen Lösung ein grüner Niederschlag. Alkalien in verdünnter Lösung zersetzen die Krystalle rasch unter Abscheidung von braunem Hydroxyd, das sich auf Zusatz von Säuren leicht löst.

Die folgenden 3 Analysen sind mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt. No. 1 und 2 waren über Schwefelsäure getrocknet, No. 3 bei 100°. Bei No. 1 wurde das Sulfat durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure in Lösung gebracht, mit Chlorbarium ausgefällt und das Bariumsulfat wie oben behandelt. Im Filtrat wurde nach Entfernung des überschüssig zuge-

setzteu Bariums mittels Schwefelsäure uud Filtration das Venadtetroxyd durch Titriren mit Permangauat bestimmt. Bei No. 2 und 3 wurde das gewogene Sulfat durch Glühen in das Pentoxyd übergeführt und aus dem Gewichte desselben der Gehalt an Vauadtetroxyd berechuet.

	Gefunden. 1	2	3	Der Formel $Va_2O_4, 2SO_3$ entspricht
SO_3	49.52	—	—	48.99
Va_2O_4	50.80	50.18	51.22	51.01
Verlust bei 100°	0.18	—	—	—
	100.50			100.00

b) Va_2O_4, $2SO_3$. Lösliche Form. Wie bereits angeführt, wird das unlösliche Sulfat beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 130° während mehrerer Stunden zu einem prachtvoll blauen Syrup gelöst. Derselbe mischt sich leicht mit Wasser und wird durch dasselbe beim Kochen nicht zersetzt, dagegeu bei höherer Temperatur unter Druck. Iu Alkohol ist der Syrup löslich. Durch Verdampfeu über Schwefelsäure wird die Verhindung in Form eiues blaueu, durchsichtigen Gummis erhalten. Die wässerige Lösung giebt mit Ammoniumvanadat, Natriumphosphat uud Kaliumchromat dieselhen Reactionen wie sie oben heim saurem Sulfat beschriebeu siud.

Sämmtliche Vauadsulfate werden bei duukler Rothgluth zersetzt, wie bereits hekauut entweichen Schwefelsäure uud Schwefligesäure, während Vanadpentoxyd zurück hleibt, das bei etwas höherer Temperatur schmilzt. Mit saurem Kaliumsulfat geschmolzeu löseu sie sich in demselhen unzersetzt auf und erst hei heller Rothgluth nach längerer Zeit hildeu sie Vauadpentoxyd.

Ueber die Constitution der aufgeführten Sulfate werden weitere Untersuchungen Aufschluss geheu. Es ist wahrscheiulich, dass die unter 1) beschriebeneu saure Sulfate des Vauadyls sind:

$$a)\ H_2(V_2O_2)^{IV}, O_6, 3SO_2, 3H_2O.$$

$$h)\ H_2(V_2O_2)^{IV}, O_6, 3SO_2, 14H_2O.$$

Die letzteren: Neutrale Sulfate des Vauadyls

$$(Va_2O_2)^{IV}, O_4, 2SO_2.$$

Die Analyse des von Berzelius als „Zweifach schwefelsaures Vauadoxyd" heschriebeneu Salzes ergieht dasselhe Verhältniss zwischen Va_2O_4 uud SO_3, welches obigem normalen Varadylsulfat (Va_2O_2), O_4, $2SO_2$ eutspricht; aber die augegeheuen Eigeuschafteu und uamentlich die Krystallisirharkeit hahe ich in keinem Falle heobachten köunen.

II. Metavauadsäure.

Dieses prachtvolle Präparat erhielt ich vor läugerer Zeit aus deu gelhen Krystalleu (Journ. f. prakt. Chemie 1871, 4, S. 40), welche sich beim Kocheu der Lösuug des natürlichen vauadsauren Kupfers

in wässeriger schwefliger Säure abschieden, durch Behandeln derselben, nachdem die Luft theilweise Oxydation bewirkt hatte, mit schwefliger-Säure und Wasser. (Proceedings of the Manchester Lit. and Phil. Soc. 1873, S. 50). Es ist mir gelungen, dasselbe nach anderen und einfacheren Methoden darzustellen. Die prachtvolle, goldgelbe bis orange Farbe mit dem lebhaften Glanz erhält man am besten nach folgendem Verfahren. Eine Lösung von Kupfersulfat mit Chlorammonium im Ueberschuss wird so lange mit einer Lösung von Ammoniumvanadat versetzt, bis der Niederschlag anfängt bleibend zu werden, darauf erhitzt, wenn bei ungefähr 75° die Abscheidung der lebhaft glänzenden, goldgelben Flitter beginnt. Dieselbe schreitet langsam fort, bis im Laufe einiger Stunden alles Vanad, bis auf Spuren, die in Lösung bleiben, sich in dieser Form abgeschieden hat. Die Schönheit und Farbe des Produktes hängt von Umständen ab; grössere Mengen Lösung (ca. 4 Lit.) und langsames Erwärmen geben die schönste Bronce. Gewöhnlich ist diese verunreinigt durch etwas Kupfersalz und amorphe Vanadsäure (gebildet durch Ueberhitzen am Rande und Boden der Schaale). Man reinigt sie durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure, Waschen mit Wasser und Trocknen (2). Sehr häufig haftet der Metavanadsäure eine kleine Menge Ammoniak, trotz anhaltender Digestion in dem sauren Bade, hartnäckig an; die unter 2 analysirte Probe enthielt selbst nach wiederholtem Ausziehen mit Säuren noch genug davon, um beim Erhitzen durch den Geruch bemerkbar zu werden. Dieser Umstand erklärt den kleinen Ueberschuss an Wasser, welcher bei den Analysen durch Glühverlust gefunden wurde. — Bei Anwendung verdünnter Lösungen, namentlich von Kupfernitrat mit Salmiak, und raschem Erhitzen schied sich die Metavanadsäure in viel kleineren Schüppchen von weniger schöner Farbe und geringerem Glanze aus. Diese widerstehen der Einwirkung reducirender Agentien und der kohlensauren Alkalien ungleich besser; so dass stundenlanges Kochen mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat oder mit verdünntem Ammoniak keine merkliche Lösung verursachten (3). — Die Verbindung wird auch erhalten durch Fällung einer Kupfersalzlösung mit einer solchen des metavanadsaurem Ammoniums oder des sauren (rothen) vanadsauren Natriums, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Niederschlag (welcher wesentlich aus $Cu_2 Va_2 O_8$ besteht mit einem kleinen Ueberschuss von Vanadsäure) und Erwärmen des Filtrats. Bei 75° erscheinen die Schüppchen wie bei den beschriebenen Bereitungsweisen. Das gelbbraune Filtrat vom Kupferniederschlag enthält stets, selbst bei grossem Ueberschuss von Vanadat, etwas Kupfer, und dieses scheidet sich mit der Metavanadsäure aus, kann aber, wie angegeben, leicht durch Behandlung mit verdünnten Säuren entfernt werden (4). Anstatt Kupfersalz kann Zinksalz verwandt werden und wahrschein-

lich ancb jedes Metallsalz, das mit Vanadaten schwer lösliches Orthovanadat bildet nnd bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht durch Ammoniak gefällt wird.

Die folgenden Analysen wurden in der Art ausgeführt, dass die im Wasserbad getrocknete Substanz gewogen, der Glühverlnst als Wasser, der Rückstand als Vanadpentoxyd in Rechnung gebracht wurde. Nur bei (1), welches aus unreinen Materialien dargestellt war, wurde das Vanadpentoxyd mit Natriumcarbonat geschmolzen, die Lösung der Schmelze von etwas unlöslichem Rückstand, der aus Kalk nnd Eisenoxyd bestand (0.21 pCt.), abfiltrirt, mit Essigsäure angesäuert nnd mit essigsaurem Blei gefällt. Aus dem vanadsauren Blei wurde die Vanadsäure mittels Schwefelsäure nnd Alkohol abgeschieden und nach dem Eindampfen und Glühen als Vanadpentoxyd gewogen.

	Gefunden.				Der Formel $H Va O_3$ entspricht
	1	2	3	4	
Wasser (Glühverlust)	8.73	9.12	9.22	9.34	8.97
Vanadpentoxyd . .	91.06	90.88	90.78	90.66	91.03
Kalk und Eisenoxyd	0.21	—	—	—	—
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Um Aufschluss über die Bildung der Metavanadsäure zu erhalten, habe ich verschiedene Versucbe angestellt, die ich fortsetzen werde. Die folgenden Ergebnisse will icb jedoch mittheilen, da sie von Interesse sind.

Das Filtrat vom Kupferortbovanadat behält die Eigenschaft beim Erhitzen Metavanadsäure abzuscheiden für einige Tage, nnterliegt aber daranf einer Umsetzung ohne Aenderung der Farbe, so dass es von Tag zu Tag weniger Flitter liefert und nach Verlauf von 8—10 Tagen auch beim Kochen klar bleibt.

Die frisch bereitete Lösung, in flacben Schaalen bei niederer Temperatur rasch verdunstet, hinterlässt einen krystallinischen Rückstand; dieser bildet mit kaltem Wasser eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erhitzen die nnlösliche Metavanadsäure abscheidet.

Dieselbe Lösung der Dialyse unterworfen, hatte in 5 Tagen die Salze bis auf Spuren abgegeben, während nur wenig Vanadsänre das Pergamentpapier durchdrungen hatte. Die Vanadsäure war in einem neuen, löslichen Zustand zurückgeblieben. Beim Erhitzen blieb die Lösung klar; erst nach starkem Eindampfen setzte sie rotbe, amorphe Vanadsäure ab. Ich hoffe meine in dieser Richtung fortgesetzten Arbeiten werden micb bald in den Stand setzen, der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Die Metavanadsäure besitzt Eigenschaften, welche sie als Substitnt der ecbten Goldbronce empfehlen. Mit der nöthigen Vorsicht kann sie leicht von prachtvoller Farbe und lebhaftem Glanze darge-

stellt werden, die der echten Goldbronce wenig oder gar nicht nachstehen; dabei ist sie unveränderlich an der Luft, deckt sehr gut und wird nach den beschriebenen Methoden als sehr leichtes, feines Pulver erhalten, das sich leicht mit Gummi oder Firnissen verreiben lässt. Da nun auch seit Kurzem der Preis der Vanadpräparate ermässigt ist, so sind Versuche die Metavanadsäure als Goldbronce zu verwerthen jedenfalls anzuempfehlen.

Macclesfield, Mai 1876.

235. H. Vohl: Ueber den Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Juni, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten IX, S. 456 macht W. Weith in seiner Abhandlung über das Methenyldiphenyldiamin folgende Anmerkung:

„Zur Prüfung auf Schwefel bediene ich mich der von Bunsen, (Annal. d. Ch. und Ph. 138, S. 226) dann von Schönn (Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 664) angegebenen Methode (Erhitzen mit Natrium, Nachweis des Natriumsulfids durch Nitroprussidnatrium); da diese Methode nicht in die Lehrbücher übergegangen ist, erlaube ich mir auf sie aufmerksam zu machen. Sie hat mir bei keiner schwefelhaltigen organischen Verbindung versagt. Auch nicht bei flüchtigen Substanzen, wie Allyl- und Aethylsenföl u. s. w."

Zu dieser Anmerkung habe ich zu bemerken, dass diese Methode von mir im Jahre 1863 zuerst angewandt und veröffentlicht wurde und zwar in meiner Abhandlung über die Bestimmung des Schwefels in ätherischen Beleuchtungsstoffen und in den unter + 80° C. siedenden Kohlenwasserstoffen des leichten Steinkohlentheeröls (Dingl. polyt. J. CLXVIII, S. 49; Zeitschr. f. analyt. Ch. II, S. 442; Jahrb. über d. Fortschr. d. Ch. von H. Will, 1863, S. 777). Diese Methode stammt demnach weder von Bunsen noch von Schönn her. Ersterer erwähnt derselben erst 1866 und Letzterer 1869. Zuletzt habe ich 1875 diese Methode nochmals beschrieben in meiner Abhandlung über das Petroleum in hygienischer Beziehung und hinsichtlich seiner Verunreinigungen. (Dingl. polyt. J. CCXVI, S. 47; Deutsch. Industriezeitung 1875, S. 213; Polyt.-Centralblatt 1875, S. 896; Industrie-Blätter 1875, No. 27, S. 242; Wagner's Jahresb. d. ch. Technologie 1875, S. 1050).

Diese Methode ist ganz vortrefflich, wenn es sich nur darum handelt einen Schwefelgehalt überhaupt nachzuweisen, oder wenn man schon im Voraus weis in welcher Form derselbe in der zu untersuchenden Sustanz nur vorkommen kann. Sie hat jedoch

nur einen geringen Werth, wenn es sich um das Erkennen der Form, in welcher der Schwefel in der Verbindung vorkommt, handelt, weil nicht nur der Schwefel als solcher, sondern auch seine Sauerstoffverbindungen beim Behandeln mit Alkalimetallen zur Bildung von Schwefelalkalimetallen Veranlassung geben.

Soll die Form, in welcher der Schwefel in Verbindung vorkommt, nachgewiesen werden, so muss nach dem Nachweis desselben vermittelst der Alkalimetalle, noch nachfolgende Prüfung vorgenommen werden. Dieselbe besteht darin, dass man die Verbindung mit einer Auflösung von Kalkhydrat und Bleioxyd in Glycerin zum Sieden erhitzt.

Zur Darstellung dieser Auflösung vermischt man 1 V. destillirtes Wasser mit 2 V. reinem Glycerin in einer Kochflasche, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange zu der Flüssigkeit, bis sie vollständig gesättigt ist. Alsdann giebt man frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch geschlämmte Bleiglätte im Ueberschuss hinzu und lässt einige Minuten lang schwach aufkochen. Man lässt den Kolben fest verkorkt erkalten und giesst die geklärte Flüssigkeit vom Bodensatz in ein gut zu verschliessendes Glas ab. Vor der Luft resp. Kohlensäure geschützt erfährt das Reagens keine Veränderung.

Wird mit der Flüssigkeit eine organische Substanz erhitzt, welche den Schwefel als solchen enthält, z. B. Haare, Federn, Nägel, Hornsubstanz, Eiweiss, Blutserum, Taurin u. s. w. so werden diese Substanzen sofort schwarz gefärbt und zwar in Folge der Bildung von Schwefelblei. Enthält die Substanz dagegen den Schwefel in der Form von Sauerstoffverbindungen so tritt keine Reaction ein. So lässt sich z. B. durch dieses Reagens mit grosser Sicherheit ein Eiweisgehalt des Harns bei Nierenaffectionen, die mit dem Namen der Bright'schen Krankheit umfasst werden, nachweisen. Auch werden Flecken von Sperma oder Blutserum auf Leinwand u. s. w. sofort geschwärzt oder gebräunt, wenn man sie mit dem Reagens befeuchtet und auf 100° C. erwärmt.

Bei vielen flüchtigen, schwefelhaltigen, organischen Verbindungen wirkt das Reagens nicht sofort ein. Man muss alsdann die mit dem Reagens versetzte Substanz in eine Glasröhre einschmelzen und mehrere Stunden auf 105 bis 110° C. erhitzen.

Selbstverständlich werden auch bleioxydhaltige Kali- und Natronlösungen eine derartige Zersetzung schwefelhaltiger, organischer Verbindungen, unter Bildung von Schwefelblei veranlassen. Ich habe jedoch dem Kalkhydrat den Vorzug gegeben, weil es nur höchst selten die organische Substanzen unter Färbung zersetzt, wenn nicht von Hause aus die Substanz gefärbt war, wohingegen Kali- oder Natronhydrat mit den meisten organischen und besonders thierischen Gebil-

den braun gefärbte Lösungen erzeugen, wodurch ein genaues Beobachten der Schwefelbleibildung sehr erschwert und geringe Mengen von Schwefelblei übersehen werden können.

Für die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction spricht wohl die Thatsache, dass reines Weizenbrod (nicht Milchbrod) mit dem Reagens gekocht zuerst gelb und hernach dunkelgrau gefärbt wird in Folge der Schwefelbleibildung auf Kosten des Schwefelgehaltes des im Brod enthaltenen Klebers.

Selbstverständlich eignet sich dieses Reagens ebenfalls zum Nachweis von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien in Flüssigkeiten und Gasen und kann auch zur quantitativen Bestimmung dieser Schwefelverbindungen verwendet werden. Eine verdünnte Lösung des Reagens kann man zum Schwarzfärben von Haaren und Horn benutzen.

Cöln, 20. Mai 1876.

---

236. Victor Meyer und Fr. V. Spitzer: Untersuchungen über die Gruppe des Terpentinöls und Camphers.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 4. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, welche man als Terpene bezeichnet, bilden eine Klasse von Körpern, deren Constitution in befriedigender Weise aufzuklären noch nicht gelungen ist. Der neuerdings geführte wichtige Nachweis ihres Zusammenhanges mit einem und demselben Cymol $C_{10}H_{14}$, lässt vielmehr die Frage ihrer Isomerie als eine besonders complicirte errcheinen. Der Wunsch, zur Kenntniss der Terpene neues Material zu sammeln, hat zahlreiche Untersuchungen meist analytischer Richtung über dieselben veranlasst; die synthetische Forschung hat sich dagegen weniger mit ihnen beschäftigt, und so kommt es, dass selbst die nächsten kohlenstoffreichern Derivate der Terpene, die Homologen derselben, bisher fehlten. Versuche zur Gewinnung derselben schienen uns von mannigfachen Gesichtspunkten aus von grossem Interesse. Erstlich war zu prüfen, ob die zahlreichen so eigenartigen Reactionen des Terpentinöls sich auch bei seinen Homologen wiederfinden, resp. in wiefern modificirt sie dort erscheinen würden, um zu schliessen, in wie weit zwischen jenen Eigenthümlichkeiten und gerade der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ ein causaler Zusammenhang bestehe; ferner liess die Ueberlegung, dass wir unsere Kenntnisse über das in theoretischer Beziehung ganz besonders erfolgreich beleuchtete Benzol nicht zum geringsten Theil

dem eingehenden Studinm seiner Homologen verdanken, einen Ausbau der Terpengruppe nach dieser Richtung wichtig erscheinen.

Zur Gewinnung der homologen Terpene hielten wir das Ausgehen von einem Monochlorterpen für den geeigneten Weg. Man weiss nun zwar, dass das Terpentinöl sich nicht wie das Benzol direct durch Einwirkung der Halogene in Substitutionsprodukte überführen lässt; allein bekanntlich hat Pfanndler[1]) durch Einwirkung von PCl_5 auf Campher einen Körper $C_{10}H_{15}Cl$ erhalten, welchen man als ein Monochlorterpen zu betrachten alle Ursache hat; denn, abgesehen davon, dass die analoge Constitution des Camphers und Terpentinöls aus der Darstellung des ersteren durch Oxydation des letzteren folgt, liefert bekanntlich das Pfanndler'sche Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ bei Abspaltung von HCl das nämliche Cymol, welches aus den Terpenen $C_{10}H_{16}$ durch Entziehung von H_2 gebildet wird. Diese Reaction beweist den nahen Zusammenhang zwischen:

$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{14}\begin{cases}H\\H\end{cases}$	und	$C_{10}H_{14}\begin{cases}H\\Cl\end{cases}$
Cymol.	Terpen.		Pfaundler's Chlorid.

und lässt das Pfaundler'sche Chlorid als Chlorsubstitutionsprodukt eines Terpens erscheinen.

Indem wir auf diese Beziehung hinweisen, unterlassen wir absichtlich, über die Art, wie das H_2 und HCl an das Cymol angelagert sein möge, hier eine Ansicht zu äussern. Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, die als homologe Terpene zu betrachten seien, schien uns aber hiernach der geeignete Weg, in dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ das Chlor durch Alkoholradicale zu ersetzen. Versuche in dieser Richtung hat der Eine von uns vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. ter Meer begonnen; da Dieser indessen durch den Wechsel seines Wohnortes an der Fortführung der Arbeit verhindert war, haben wir dieselbe neuerdings aufgenommen.

Das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ erhält man mit der grössten Leichtigkeit und in nahezu theoretischer Menge nach der Pfaundler'schen Vorschrift. Es entsteht bekanntlich aus Campher nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_{10}H_{15}Cl.$$

Die Ersetzung des Chlors in demselben durch Methyl haben wir bisher noch nicht durchgeführt, da Natrium und Jodmethyl, wenigstens in offenen Gefässen oder auch wenn der Druck durch Vorlegen von Quecksilber erhöht ist, nicht auf dasselbe einwirken. Sehr leicht aber gelingt es, an Stelle des Chlors in diese Verbindung die Aethylgruppe einzuführen.

[1]) Liebig's Ann. 115, S. 31.

[2]) Liebig's Ann. Suppl. V, 260.

Aeterpen $C_{10}H_{15} \cdots C_2H_5$.

1 Mol. $C_{10}H_{15}Cl$ (wir verwandten 100 Grm.) und $1\frac{1}{2}$ Mol. Jodäthyl wurden in 100 Grm. krystallisirbarem und mit Schwefelsäure sorgfältig gereinigten Benzol gelöst und zu blanken Natriumscheiben (ca. 3 At.-Gew.), die sich ebenfalls in Benzol (100—150 Grm.) befanden, gegeben. Die Mischung wurde im Kolben mit aufsteigendem Kühler, von dessen oberen Ende ein Rohr 330 Millimeter tief in Quecksilber taucht, im Wasserbade erwärmt. Die die Verbindung herstellenden Kautschukstopfen waren durch andauerndes Auskochen mit Natriumlauge von Schwefel befreit. Nach kurzem Sieden beginnen die Natronscheiben sich zu spalten und Salzkrusten abzuscheiden, die Zerstückelung derselben schreitet dann rasch und regelmässig fort und nach ca. 16stündigem Kochen ist an Stelle des Metalls eine dunkle, zerbröckelte Salzmasse vorhanden. Um sicher die Reaction zu beendigen, war nach 8 Stunden noch 45 Grm. Jodäthyl zugegeben worden. Die Benzollösung wurde nun von den Salzrückständen abfiltrirt und das Benzol abdestillirt, wobei ein Oel in reichlicher Menge hinterblieb. Die Natriumrückstände liess man dann an der Luft zerfliessen, behandelte sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure und vereinigte das noch erhaltene Oel mit dem zuvor gewonnenen.

Das Oel, über Chlorcalcium getrocknet, siedet zwischen 140° und 210° C. Nach mehrmaligem Fractioniren begannen die um 145—160° übergehenden Antheile, namentlich bei Eiskühlung, reichlich Krystalle abzuscheiden, die sich bei weiteren Destillationen vermehrten. Diese wurden mittelst eines mit Kältemischung umgebenen Saugfilters gesammelt; aus dem Filtrat ward durch weitere Destillation und gleiche Behandlung noch mehr von ihnen gewonnen.

Die Krystalle, gut abgepresst und nochmals destillirt, schliesslich aus Aether umkrystallisirt, sind der reine Kohlenwasserstoff

$$C_{10}H_{15} \cdots C_2H_5.$$

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	87.80	87.47
H_{20}	12.20	12.26
	100.00	99.73.

Die Reaction verlief also in dem erwarteten Sinne:

$$C_{10}H_{15}Cl + JC_2H_5 + Na_2 = NaCl + NaJ + C_{10}H_{15} \cdots C_2H_5$$

und wir bezeichnen demgemäss den Kohlenwasserstoff als Aeterpen (abgekürzt für Aethylterpen). Die höher siedenden Oele, welche dem Cymol ähnlich riechen, sind noch nicht untersucht.

Das Aeterpen bildet eine blendendweisse Krystallmasse, deren Anblick mit dem des Camphers eine täuschende Aehnlichkeit besitzt; auch der Geruch ist dem des Camphers sehr ähnlich. Die Substanz

ist indessen von einer andern Consistenz, etwa von der des Wachses. Sie schmilzt constant bei 63° 5 C. und siedet völlig unzersetzt bei 153° (uncorrigirt, genaue und corrigirte Angabe vorbehalten.) Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder zur weissen durchscheinenden Krystallmasse. Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und verdampft an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure liegend sehr bald ohne Rückstand. Für die Analyse musste er, wie Flüssigkeiten, im Glaskügelchen abgewogen werden, da er im offenen Platinschiffchen während des Wägens fortwährend an Gewicht verlor. In Wasser, auf welchem er geschmolzen aufschwimmt, ist er unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Aether, Benzol etc.

Wir beabsichtigen, das Aeterpen einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und namentlich zu constatiren, ob es die charakteristischen Merkmale der Terpene zeigt. Wir werden dann auch die übrigen Homologen, die Methyl-, Propyl- etc. Verbindung darzustellen suchen, sowie uns bemühen, aus dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ den ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff, sowie andere Derivate desselben zu erhalten. Nach vorläufigen Beobachtungen scheint die Einführung von Propyl mit grosser Leichtigkeit vor sich zu gehen, während wir, um Methyl einzuführen, wohl in geschlossenen Gefässen werden arbeiten müssen. Auch werden wir versuchen, ähnliche Umsetzungen mit dem Bromcampher durchzuführen.

Zürich, Ende Mai 1876.

237. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen [1]).

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Vierte Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die weitere Untersuchung der aromatischen Hydrazine, welche hauptsächlich den Zweck verfolgte, den Umfang des Gebietes in allgemeinen Umrissen festzustellen, hat nicht nur die Gültigkeit der in der Phenylreihe beobachteten und bereits mitgetheilten Reactionen für eine grössere Anzahl von Homologen des Anilins festgestellt, sondern auch eine Reihe von neuen Thatsachen zu Tage gefördert, welche geeignet sind, diese Körperklasse genauer zu charakterisiren.

[1]) Die im letzten Heft des Journals für pract. Chemie erschienene Abhandlung des Hrn. Kolbe „Ueber die Hydrazine und ihre Verbindungen" enthält nichts Neues und ich sehe mich desshalb nicht veranlasst, auf dieselbe näher einzugehen.

Zur speciellen Untersuchung wurde in der aromatischen Reihe das Phenylhydrazin gewählt, welches durch leichte Gewinnungsweise, Beständigkeit und Reactionsfähigkeit vor allen Gliedern der Gruppe ausgezeichnet ist; die hier successive gewonnenen Resultate wurden jedoch auf qualitativem Wege stets bei mehreren Homologen controlirt und in den meisten Fällen als allgemein gültig befunden.

Phenylhydrazin.

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde für das Phenylhydrazin auf Grund der Analogie mit dem Diäthyl- und Aethylphenylhydrazin, deren Constitution aus ihrer Synthese direct gefolgert werden konnte, die Formel $C_6H_5 \cdots NH \cdots NH_2$ definitiv aufgestellt; nachdem dieselbe in der Kenntniss des durch dieselben typischen Reactionen charakterisirten Aethylhydrazins[2]) $C_2H_5.NH \cdots NH_2$ eine weitere Bestätigung erfahren hatte, lag der Versuch nahe, den directen Beweis für ihre Richtigkeit durch eine entsprechende Synthese des Phenylhydrazins beizubringen. Derselbe scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, in den Mono- oder Diphenylharnstoff eine Nitrosogruppe einzuführen; ersterer wird von salpetriger Säure erst in der Wärme unter gleichzeitiger Gasentwickelung angegriffen, während letzterer von dem Reagens überhaupt nicht verändert zu werden scheint; beim Aethylphenylharnstoff endlich verläuft die Reaction allerdings in normaler Weise unter Bildung eines wohlcharakterisirten Nitrosamins, welches durch Zinkstaub leicht in eine Hydrazinbase umgewandelt wird; die Spaltung der letzteren durch Salzsäure in Anilin und Aethylhydrazin zeigte indessen, dass die salpetrige Säure ausschliesslich mit der an Aethyl gebundenen, basischeren Imidgruppe in Reaction getreten war; ich benutze diese Methode wegen des billigeren Ausgangsmaterials neuerdings an Stelle der früher angegebenen zur Darstellung grösserer Mengen Aethylhydrazins.

Dagegen gelang es gelegentlich, eine andere glatte Bildungsweise des Phenylhydrazins aufzufinden, welche insofern von Interesse ist, als sie auf der directen Ueberführung der Diazo- in die Hydrazingruppe beruht. Während die gewöhnlichen Salze des Diazobenzols, wie ich mich wiederholt überzeugte, durch Reductionsmittel schon in der Kälte unter Eliminirung der beiden Stickstoffatome gänzlich zersetzt werden, ist die stabilere Form der Diazogruppe in den Amiden des Diazobenzols zur Hydrazinbildung geeignet.

Diazoamidobenzol und das von Baeyer und Jaeger[3]) beschriebene Diazobenzoldiäthylamid werden in alkolischer Lösung von Zinkstaub und Essigsäure unter bedeutender Wärmeentwickelung ange-

[1]) Diese Berichte VIII, 1641.
[2]) Diese Berichte IX, 111.
[3]) Diese Berichte VIII, 148.

griffen; sie zerfallen dabei glatt in Phenylhydrazin, welches durch Analyse und alle typischen Reactionen identificirt wurde, und in Anilin resp. Diäthylamin.

Die Reaction erfolgt durch Addition von 4 H und Spaltung der Stickstoffkette für das Diazoamidobenzol nach dem Schema:

$$C_6H_5 . NNN . C_6H_5 + 4H = C_6H_5 . NH - NH_2 + NH_2 . C_6H_5.$$

Ein Zwischenprodukt, welches den hydrazinsulfonsauren Salzen entsprechen würde, von der Formel $C_6H_5 . NH . NH . NH . C_6H_5$ wurde nicht beobachtet.

Von den zahlreichen Umwandlungen, welche das Phenylhydrazin unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien erfährt, wurden bisher genauer untersucht, die Einwirkung der salpetrigen Säure, des Schwefelkohlenstoffs, des Bromäthyls, verschiedener Säurechloride und die Bildung substituirter Harnstoffe.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure

ist bereits Gegenstand einer früheren Mittheilung gewesen, der ich nur weniges zuzufügen habe. Die Bildung des dort beschriebenen, durch seine physiologischen Wirkungen ausgezeichneten Nitrosokörpers erfordert besonders günstige Bedingungen; sie erfolgt nur in neutraler, gut gekühlter Lösung, während bei höherer Temperatur und einem Ueberschuss von Säure die bereits erwähnte Spaltung desselben in Wasser und Diazobenzolimid schon im stat. nasc. eintritt; es gründet sich hierauf eine einfache, der Griess'schen Methode weit vorzuziehende Darstellungsweise dieser Verbindung, welche darin besteht, das in der früher beschriebenen Weise durch Zersetzung des hydrazinsulfonsauren Natrons mit Salzsäure erhaltene, rohe, salzsaure Phenylhydrazin in der zehnfachen Menge Wasser heiss zu lösen, auf Zimmertemperatur abzukühlen, und KNO_2 in Ueberschuss einzutragen. Das Diazobenzolimid scheidet sich sofort als dunkelbraun gefärbtes Oel ab; zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man die Lösung am Rückflusskühler langsam zum Sieden, bis die nicht bedeutende Gasentwickelung beendet ist, extrahirt das abgeschiedene Oel mit Aether und reinigt den nach Abdampfen des letzteren bleibenden, öligen Rückstand durch 1 bis 2malige Destillation mit Wasserdämpfen; man erhält so circa 50 pCt. des angewandten Anilins an Diazobenzolimid in Form eines schwach braun gefärbten Oeles.

Diese leichte Gewinnungsweise hat mich zu einer ausführlichen Untersuchung der interessanten Verbindung veranlasst.

Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff.

Es ist bereits mitgetheilt, dass beide Körper unter starker Wärmeentwickelung die Verbindung $(C_6H_5 . N_2H_3)_2 CS_2$ liefern, welcher

eine dem sulfocarbaminsauren Ammoniak analoge Constitution zugeschrieben wurde.

Diese Ansicht hat sich bestätigt, indem es gelang, den Körper zu spalten in Phenylhydrazin und die säureartige Verbindung

$$C_6\,H_5\,.\,N_2\,H_3\,.\,CS_2.$$

Das frisch bereitete Sulfosalz löst sich in alkoholischem Kali leicht und ohne Farbenerscheinung; Schwefelsäure fällt aus der mit Wasser verdünnten Lösung weisse oder schwach bläulich gefärbte, glänzende Blättchen von der Formel $C_6\,H_5\,.\,N_2\,H_3\,.\,CS_2$.

(Gef. C 45.47; H 4.49; S 35.03; Ber. C 45.65; H 4.35; S 34.78).

Die Substanz trägt den Charakter einer Säure, löst sich in Alkalien leicht und ohne Zersetzung; mit Phenylhydrazin behandelt regenerirt sie obiges Salz; gut charakterisirte Metallverbindungen habe ich indessen nicht erhalten können; die Alkalisalze konnten ihrer Löslichkeit und Unbeständigkeit halber nicht isolirt werden und ein Bleisalz, welches durch Zusatz von Bleiessig zu einer verdünnten Lösung der Säure in Aceton als rothgelber Niederschlag erhalten wurde, ergab bei der Analyse einen Metallgehalt, der sich auf keine Formel berechnen liess.

Die Constitution der Verbindung glaube ich, gestützt auf die Analogie mit der Sulfocarbaminsäure durch die Formel

$$C_6\,H_5\,.\,N_2\,H_2\,.\,CS\,.\,SH$$

ausdrücken zu können; als Bezeichnung schlage ich den Namen Phenylsulfocarbazinsäure vor [1]). Die Substanz ist fast ebenso unbeständig, wie die freie Sulfocarbaminsäure; schon bei gewöhnlicher Temperatur fällt sie einem stetigen Zersetzungsprocess anheim; beim gelinden Erwärmen tritt reichliche Schwefelkohlenstoffentwickelung ein, nach deren Beendigung Schwefelwasserstoff auftritt, welcher zuletzt einem intensiven Ammoniakgeruch Platz macht. Als das Erhitzen auf diesem Punkte unterbrochen wurde, konnte aus dem schmutziggrünblauen, teigartigen Rückstande durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein Körper in farblosen, harten Prismen isolirt werden, welcher die Zusammensetzung $(C_6\,H_5\,N_2\,H_2)_2\,CS$ hat und identisch ist mit der unten näher beschriebenen Verbindung, welche

[1]) Die Nomenclatur der complicirteren Hydrazinverbindungen bietet einige Schwierigkeiten und ich sehe mich dadurch zu folgenden Vorschlägen veranlasst. Für die Verbindungen, welche durch Eintritt von Säureradicalen in die Hydrazingruppe entstehen, soll die bei den gewöhnlichen Aminen allgemein eingeführte Bezeichnung „Amid“ durch „Azid“ ersetzt werden; für die Harnstoffabkömmlinge der Hydrazine ergiebt sich daraus die Bezeichnung „Carbazid“, „Sulfocarbazid“ etc.; bei Harnstoffen und Säureamiden, welche gleichzeitig eine Amid- und Azidgruppe enthalten, wird dies durch Beifügung der Silbe „semi“ ausgedrückt. Der Nachtheil der Inconsequenz, welche diese Bezeichnungsweise gegenüber den Namen Hydrazid, Carbohydrazid etc. hat, scheint mir durch den Vorzug der Kürze und des Wohlklangs reichlich aufgewogen zu werden.

durch Erhitzen des phenylsulfocarbazinsauren Phenylhydrazins direct erhalten wird. Seine Bildung erfolgt nach dem chronologischen Auftreten der übrigen Reactionsprodukte zu schliessen offenbar in der Weise, dass ein Theil der freien Sulfocarbazinsäure zerfällt in CS_2 und Phenylhydrazin, letzteres sich mit einem andern Theil noch intacter Säure verbindet und dieses Salz endlich unter H_2S-Abgabe die Verbindung $(C_6H_5N_2H_2)_2CS$ liefert.

Weit einfacher wird diese natürlich aus phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin direct erhalten; letzteres wurde zu dem Zwecke im Oelbade längere Zeit auf 80—90° erhitzt, bis die momentan beginnende H_2S-Entwickelung beendet war und Ammoniakgeruch auftrat. Die Lösung des schmutzigblauen Reactionsproduktes in heissem Alkohol schied beim Erkalten farblose Prismen ab, welche durch Analyse und typische Reactionen als identisch mit obiger Verbindung erkannt wurden.

(Gef. C 60.5, H 5.74, N 22.05, S 12.1;
Ber. C 60.47, H 5.43, N 21.7, S 12.4.)

Die Zusammensetzung der Substanz ist die eines Hydrazinsulfoharnstoffs; ihre Bildung ist der der gewöhnlichen, aromatischen Sulfocarbamide vollständig analog und ich will sie desshalb vorläufig als Diphenylsulfocarbazid bezeichnen; ob dieser Name indessen der richtige Ausdruck für ihre Constitution ist, muss einstweilen dahin gestellt bleiben, da die Substanz in einigen Reactionen grosse Verschiedenheit von den gewöhnlichen Sulfoharnstoffen zeigt.

Zunächst ist ihre Unbeständigkeit auffallend, beim Erhitzen über 100° schmilzt sie nicht constant unter Gasentwickelung und Missfärbung; Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist stets mit theilweiser Zersetzung und beträchtlichem Verluste verbunden; in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd behandelt wird sie nicht entschwefelt, besonders abnorm und interessant aber ist ihr Verhalten gegen Alkalien. In wässeriger oder alkoholischer Kalilauge löst sie sich beim gelinden Erwärmen leicht, wobei die Flüssigkeit eine intensiv rothe Farbe annimmt, beim Ansäuern scheidet diese Lösung nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern einen Farbstoff in schwarzen Flocken ab.

Durch Auflösen in warmem Chloroform und Fällen mit Alkohol wurde derselbe in feinen, blauschwarzen, mikroskopischen Nadeln erhalten, deren verschiedene Analysen die der Formel $C_{13}H_{12}N_4S$ entsprechenden Werthe ergaben; diese Formel unterscheidet sich von der des Diphenylsulfocarbazids nur durch einen Mindergehalt von 2 H und ich lege auf dieselbe einstweilen keinen besondern Werth, da die analytischen Differenzen sehr geringe sind und es mir nach der Bildungsweise des Farbstoffes wahrscheinlicher ist, dass derselbe nur isomer mit dem Diphenylsulfocarbazid und aus diesem durch einfache molekulare Umlagerung entsteht.

Die Verbindung trägt einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, sich in Alkalien mit intensivrother Farbe und färbt Wolle und dunkelroth. Die Lösung in Chloroform ist durch prachtvollen ·oïsmus ausgezeichnet; die in dickeren Schichten dunkelrothe geht beim Verdünnen plötzlich in ein lebhaftes, höchst inten- Grün über; concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauer Farbe und ohne Veränderung; mit Brom in Chloroform- g behandelt liefert er gut krystallisirende Substitutionsprodukte prachtvoll metallischem Flächenreflex; in alkalischer Lösung wird rch Zinkstaub leicht reducirt, wobei die Farbe durch rothviolett iss übergeht; diese Lösung färbt sich nach Entfernung des Zink- s in Berührung mit Luft rasch wieder violett und scheidet nun usatz von Säuren einen zweiten Farbstoff in rothen, krystallini- Flocken ab.

Diese kurzen Angaben werden schon genügend zu erkennen ge- dass hier eine neue grosse Klasse von Farbstoffen vorliegt, e sich von allen bisher untersuchten dadurch wesentlich unter- len, dass sie reichliche Mengen von Schwefel enthalten, der eine unbedeutende Rolle in der chromogenen Atomgruppe zu spielen it; dass dieselben etwa technische Bedeutung erlangen könnten, t mir trotz der leichten und wenig kostspieligen Gewinnungs- unwahrscheinlich, da die Färbekraft der bisher untersuchten ikte keine bedeutende ist, und die Farben selbst weder echt noch ders schön sind.

Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin.

Ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jod- erwärmt sich nach einiger Zeit von selbst und die Reaction bei grösseren Mengen so heftig, dass die ganze Masse unter sionartiger Gasentwickelung zersetzt wird.

Glatter verläuft die Einwirkung von Bromäthyl.

Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Basis und äthyl am Rückflusskühler wird die Reaction ohne Gefahr in Stunden zu Ende geführt, wobei die Lösung zu einem Magma inen, weissen, nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das Reactions- ct löste sich vollständig in Wasser und lieferte mit Natronlauge t ein complicirtes Gemenge von flüchtigen, flüssigen Basen, für Trennung ich bisher keine Methode gefunden habe; das Oel von 180—240°; constante Intervallen im Siedepunkt wurden beobachtet und die Analysen der verschiedenen Fractionen führten nem entscheidenden Resultate; ebensowenig wollten die bisher rartige Basengemenge üblichen Trennungsmethoden durch An- ng von Oxaläther, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid hier ver-

fangen und ich konnte nur durch Reactionen die Anwesenheit von reichlichen Mengen unverändertem Phenylhydrazin nachweisen.

Dagegen gelang es, aus dem wässerigen, durch Extraction mit Aether von den Basen befreiten alkalischen Rückstande einen Körper zu gewinnen, der als eigenthümliche Ammoniumverbindung ein besonderes Interesse verdient. Derselbe scheidet sich aus der nicht zu verdünnten, wässerigen Lösung beim Zusatz von concentrirter Natronlauge in feinen, weissen Nadeln ab; aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde er in schönen, wasserhellen Prismen von der Formel $C_6 H_5 . N_2 H_2 (C_2 H_5) (C_2 H_5 Br)$ erhalten.

(Gef. C 49.12, H 7.3, N 11.43, Br 32.55;
Ber. C 48.98, H 6.94, N 11.43, Br 32.65.)

Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in glänzenden, gut ausgebildeten, rhombischen Krystallen ab; die Ergebnisse der krystallographischen Bestimmung, welche Hr. Dr. Arzruni in Strassburg auszuführen die Güte hatte, sollen in einer spätern Abhandlung mitgetheilt werden. Die Substanz, welche ich als Phenyldiäthylhydrazoniumbromid bezeichnen will, zeigt in jeder Beziehung das charakteristische Verhalten der Ammoniumverbindungen, ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, wird von Alkalien nicht mehr verändert, dagegen durch Silbersalze und Silberoxyd leicht entbromt. Ihre Zusammensetzung ist von besonderem Interesse für die Frage der Ammoniumbildung.

Hr. A. W. Hofmann hat durch seine massgebenden Untersuchungen über die substituirten Amine bekanntlich nachgewiesen, dass bei den einfachen Basen des Ammoniaktypus die Bildung von sog. Ammoniumverbindungen erst eintritt, wenn alle typischen d. h. mit Stickstoff verbundenen H-atome durch Alkoholradicale ersetzt sind; man hat diesen Schluss später auch auf die complicirteren Di- und Triamine ausgedehnt und die Ammoniumbildung theilweise als Reaction benutzt, um in diesen Verbindungen die Zahl der typischen H-Atome zu ermitteln; so hat z. B. Hr. Hofmann selbst beim Rosanilin aus der Untersuchung der Ammoniumverbindungen den Schluss gezogen, dass in demselben nur drei mit Stickstoff verbunden H-Atome enthalten seien.

Die Zusammensetzung obiger Substanz beweist nun aber eklatant, dass bei den Hydrazinverbindungen die Bildung von Ammoniumkörpern bereits eintritt, wenn von den drei H-Atomen der Hydrazingruppe nur eins durch Aethyl vertreten wird.

Mit dem ersten, fundamentalen Satze der Theorie der Ammoniumbildung, dass dieselbe nur bei tertiären Amingruppen eintreten könne, lässt sich diese Thatsache allerdings noch leicht in Uebereinstimmung bringen durch die nicht unwahrscheinliche Annahme, dass die Anlagerung von Bromäthyl in diesem Falle an die ursprüngliche Imido-

: des Phenylhydrazins stattfindet, nachdem in derselben das H-Atom vorher durch Aethyl ersetzt worden; in Betreff des n Punktes dagegen scheint mir obiges Beispiel genügend zu be-, dass der aus dem Eintritt der Ammoniumbildung gefolgerte s, alle H-atome der Amingruppen seien bereits durch Alkohol-e ersetzt, auch bei den complicirteren, gewöhnlichen Polyaminen ers in der aromatischen Reihe nur mit grosser Vorsicht aufzu-ı ist, da hier ebenso gut wie bei den Hydrazinen die Möglich-rliegt, dass die eine Amingruppe intact bleibt, während eine bereits Ammoniumbildung zeigt.

r das Rosanilin speciell wenigstens wird diese Hypothese durch der nachfolgenden Abhandlung entwickelten Betrachtungen fast wissheit erhoben.

Einwirkung der Aldehyde auf Phenylhydrazin.

ızaldehyd verbindet sich mit Phenylhydrazin unter starker entwickelung und Austritt von Wasser zu einer weissen, krystal-ı Masse von der Formel $C_6H_5.N_2H.CH.C_6H_5$; (gef. ; H 6.47; N 14.5; ber. C 79.59; H 6.12; N 14.29).

ı heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen, 'rismen, schmilzt bei 152°.5, destillirt unzersetzt und entsteht · Gleichung

$N_2H_3 + C_5H_5.COH = H_2O + C_8H_5.N_2H.CH.C_8H_5$

taldehyd wirkt genau in derselben Weise auf Phenylhydrazin er Wasserabspaltung entsteht aus je einem Molekül der Agen-Verbindung $C_6H_5.N_2H.CH.CH_3$.

ssere Mengen derselben wurden durch langsames Zugeben hyd zu einer verdünnten, ätherischen Lösung der Base dar-beim Verdampfen des Aethers blieb ein öliger Rückstand, Wasser gewaschen allmählich erstarrte; durch Umkrystalli-Ligroïn wurde die Verbindung in feinen, glänzenden Blätt-ılten.

'1.29; H 7.61; N 21.01. Ber. C 71.64; H 7.46; N 20.9.)

wesentlich verschiedenes Produkt entsteht aus Phenylhydrazin hyd bei Gegenwart starker Säuren; ein Gemenge der beiden bt sich auf Zusatz von conc. Salzsäure intensiv grün; Zusatz er fällt aus dieser Lösung eine gelbe, körnige Substanz von er Zusammensetzung, welche durch ihre Löslichkeit in conc. s schwache Base charakterisirt ist und wahrscheinlich aus ostanz durch weitere Aldehydcondensation entsteht.

arnstoffabkömmlinge des Phenylhydrazins.

ınsäureäther liefert mit Phenylhydrazin das Aethylphenyl-id $C_6H_6.NH-NH.CO.NH.C_2H_5$ (Gef. C 60.54; H 7.33;

N 23.24. Ber. C 60.34, H 7.26; N 23.46); bei Darstellung grösserer Mengen mindert man die Heftigkeit der Reaction zweckmässig durch Verdünnen der Ingredienzien mit Aether; aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen, glänzenden Blättchen; beim Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung wird sie in gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln erhalten.

Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° wird sie glatt gespalten in Kohlensäure, Aethylamin und Phenylhydrazin; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

Interessant ist die Einwirkung der salpetrigen Säure, welche die Bildung eines wohl charakterisirten Nitrosoderivats zu Folge hat; am leichtesten wird dasselbe erhalten, wenn man die mit conc. Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung des Aethylphenylcarbazids mit KNO_2 im Ueberschuss behandelt, die Lösung mit Wasser fällt und das in feinen, hellgelben Nadeln ausgeschiedene Nitrosamin durch rasches Coliren von der Mutterlauge trennt. Aus warmem Aceton umkrystallisirt, bildet es feingelbe, verfilzte Nadeln, deren Analyse zu der Formel $C_9 H_{12} N_4 O_3$ führte. (Gef. C 51.92; H 6.08; N 26.72. Ber. C 51.92: H 5.77; N 26.92).

Die Verbindung ist durch ihr Verhalten zu Phenol und Schwefelsäure, womit sie die Liebermann'schen Farbstoffe liefert, als ein Nitrosokörper charakterisirt; sie ist wenig beständig; beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen zerfliesst sie zu einer rothbraunen, öligen Masse, beim Erhitzen schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung bereits bei 86°. In Alkalien löst sie sich in der Kälte leicht und ohne Zersetzung, spaltet sich dagegen beim Kochen glatt in Kohlensäure, Aethylamin und Diazobenzolimid; letztere Reaction giebt genügenden Aufschluss über die Constitution des Körpers und zwar auf Grund folgender Betrachtungen.

Wie in einer früheren Mittheilung erwähnt, wird das Phenylhydrazin durch HNO_2 in ein Nitrosoderivat von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 . N - NH_2 \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad NO \end{array}$$

verwandelt, welches beim Erwärmen mit Alkalien sich spaltet in in Wasser und Diazobenzolimid, woraus endlich für letzteres die Formel $C_6 H_5 . N - N$ hergeleitet wurde.

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 . N - N \\ \qquad\quad | \diagup \\ \qquad\quad N \end{array}$$

Für obiges Nitrosoderivat des Aethylphenylsemicarbazids, dessen Spaltung im Diazobenzolimid und die übrigen Zersetzungsprodukte des Harnstoffs dieser Umwandlung des Nitrosophenylhydrazins jedenfalls analog ist, folgt daraus, dass die Nitrosogruppe ebenfalls mit dem Stickstoff der ursprünglichen Imidgruppe des Phenylhydrazins in

ıg steht, dass also die Constitution der Verbindung durch die
I

$$C_6H_5 . \underset{\underset{NO}{|}}{N} --- \underset{\underset{\underset{NH . C_2H_5}{|}}{CO}}{NH}$$

rückt werden kann.

ıhlreiche Versuche, von dieser Verbindung durch Reduction der ruppe zu einer Klasse von Basen mit drei unter einander ge-en Stickstoffatomen zu gelangen, blieben erfolglos; als Reactions-t wurde stets regenerirtes Aethylphenylsemicarbazid erhalten, scheint hier in der That die Abspaltung der an Stickstoff ge-en Nitrosogruppe, welche man früher irrthümlicher Weise als eristisch für alle Nitrosamine gehalten, nicht vermieden werden ıen.

hnliche Beobachtungen wurden bei dem Harnstoff gemacht, durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Phenyl-ı entsteht.

rselbe hat die Formel

$$C_6H_5 . NH --- \underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{CO}{|}}{NH}$$

55.7; H 6.26; N 28; ber. 55.63; H 5.96; N 27.81), krystal-ı heissem Wasser in farblosen Blättchen, wird durch Säuren alien in Kohlensäure, Ammoniak und Phenylhydrazin gespalten ert mit KNO_2 in salzsaurer Lösung behandelt ein in farb-ättchen krystallisirendes Nitrosoderivat, welches beim Kochen ılien in Diazobenzolimid, Ammoniak und Kohlensäure zerfällt der Reduction mit Zinkstaub ebenfalls unter Abspaltung der ppe in den Harnstoff zurückverwandelt wird.

Phenylhydrazin und Säurechloride.

ch Einwirkung von 1 Molekül Acetychlorid oder Essigsäure-auf 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht ein Monacetylderivat, ich als Phenylacetazid bezeichnen werde; dasselbe krystallisirt em Wasser in seideglänzenden Blättchen, deren Analyse mit ıel $C_6H_5 . N_2H_2(C_2H_3O)$ übereinstimmt. (Gef. C 64.3; N 18.6. Ber. C 64; H 6.66; N 18.67).

elbe Verbindung entsteht beim längeren Kochen von 1 Th. drazin mit 1½—2 Th. Eisessig; bei weiterem Erhitzen mit eanhydrid liefert sie eine syrupartige Masse, welche wahr-

scheinlich ein Diacetylderivat enthält, dessen Isolirung bisher nicht gelang.

Oxaläther verwandelt das Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 110 bis 120° in eine schwach gelbe, blättrige Krystallmasse von der Formel $(C_6H_5N_2H_2)_2(CO)_2$ (Gef. C 61.83; H 5.24; N 20.44 Ber. C 62.2; H 5.18; N 20.74).

Pikrylchlorid wirkt in warmer alkoholischer Lösung momentan; auf Phenylhydrazin ein; die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und scheidet einen reichlichen Niederschlag von rothen, glänzenden Blättchen ab, welche die Zusammensetzung $C_6H_5 . N_2H_2 . C_6H_2(NO_2)_3$ haben (Gef. C 45.35; H 2.96. Ber. C 45.14; H 2.82) und wahrscheinlich ein Trinitroderivat des Hydrazobenzols sind.

Para-Tolylhydrazin.

Von den Homologen des Anilins wurde bisher nur das Paratoluidin als leicht zu beschaffendes Material in ausführlicher Weise hinsichtlich der Hydrazinbildung studirt; die Untersuchung, bei welcher ich von Hrn. A. Hock in liebenswürdiger Weise unterstützt wurde, lehrte die Gültigkeit und den normalen Verlauf aller in der Phenylreihe beobachteten Reactionen.

Das Paratolylhydrazin wurde genau nach der für die Phenylverbindung angegebenen Methode gewonnen; nur die Reinigung der Base durch Destillation erwies sich als genügend und wurde durch Umkrystallisiren aus Aether ersetzt. Eine Lösung des als braunrothes Oel erhaltenen Rohproduktes in warmem Aether scheidet beim starken Abkühlen in einer Kältemischung die Base in feinen, weissen Blättchen ab, deren Analyse die der Formel $C_7H_7N_2H_3$ entsprechenden Werthe gab. (Gef. C 68.65; H 8.4; N 22.63. Ber. C 68.85; H 8.2; N 22.95).

Die Substanz schmilzt bei 61°, siedet zwischen 240 und 244° unter geringer Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser; aus nicht zu concentrirter, ätherischer Lösung wurde sie beim langsamen Abkühlen in gut ausgebildeten, rhombischen, tafelartigen Krystallen erhalten; die Resultate der krystallographischen Bestimmung, welche Hr. Dr. Arzruni in Strassburg freundlichst übernommen hat, werde ich später mittheilen.

Von den Derivaten der Base wurden bisher dargestellt, und analysirt, der durch Einwirkung von HNO_2 entstehende Nitrosokörper

$$\begin{array}{l} C_7H_7N \text{---} NH_2 \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ \quad\quad\; NO \end{array}$$

das Diazotoluolimid $\begin{array}{l} C\,H\,N \text{---} N \\ \quad\quad\;\; \vdots \;/\!/ \\ \quad\quad\;\; N \end{array}$, die Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und der daraus entstehende Sulfoharnstoff.

ı der Benzidinreihe wurden das diphenyldihydrazinsulfonsaure $'_{12}H_8(N_2H_2SO_3K)_2 + 2H_2O$ und daraus durch Zersetzen mit urs das Diphenyldihydrazinhydrochlorat $C_{12}H_8(N_2H_3 . HCl)_2$ nen.

ei den substituirten Anilinen, den Bromanilinen, Nitranilinen etc. die Darstellung der Hydrazinbasen nach qualitativen Vorver- ebenso leicht.

rössere Schwierigkeiten zeigten sich bei der Amidobenzoësäure :n Amidophenolen; die Existenz der entsprechenden Hydrazine auch hier durch die charakteristische und höchst empfindliche reaction ausser Zweifel gestellt werden; ihre Isolirung scheiterte n bisher an der verhältnissmässig geringen Beständigkeit und slichkeit in Säuren und Alkalien.

ɔch complicirter ist die Hydrazinbildung beim Rosanilin; man hier einen Farbstoff, der durch seine Löslichkeit in Säuren und n gewisse Analogie mit den Amidophenolen zeigt und dessen ıchung noch nicht abgeschlossen ist.

ese kurzen Angaben werden genügen, um voraussehen zu lassen, e Bildung der Hydrazinbasen in der aromatischen Reihe bei .minen, welche die Griess'schen Diazoverbindungen zu liefern nde sind, durchgeführt werden kann; es ist damit für die Syn- :omplicirterer Stickstoffverbindungen ein ungeheures Feld ge- ı, dessen Bearbeitung die Kräfte des Einzelnen bei Weitem igt, und ich sehe mich dadurch genöthigt, das Studium dieser anten Körperklasse vorläufig auf die einfachen Repräsentanten hränken.

Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

n chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.)
;angen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

ihrer schönen Abhandlung[1]) über Rosolsäure und deren Be- ın zum Rosanilin zeigen Graebe und Caro auf Grund der llung des letztern in die als Oxychinon charakterisirte Rosol- überzeugender Weise, dass die bisher für das Rosanilin auf- n zahlreichen Strukturformeln unhaltbar sind und substituiren e ihren experimentellen Resultaten angepasste Formel:

$$C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{matrix} CH_2 . C_6H_4NH \\ CH_2 . C_6H_4NH \end{matrix}\right\}.$$

---

[1]) iebig's Annal. 179, 184.

Dieselbe trägt hauptsächlich dem Umstande Rücksicht, dass bei der Rosolsäurebildung aller Stickstoff des Rosanilins eliminirt und durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt wird, wobei eine Verbindung entsteht, aus deren sorgfältig studirtem Verhalten die Formel:

$$C_6\,H_3\,(OH)\left\{\begin{array}{l} CH_2\,.\,C_6\,H_4\,O \\ CH_2\,.\,C_6\,H_4\,O \end{array}\right\}$$

hergeleitet wurde.

Auf den ersten Anschein hat diese Auffassnng viel Gewinnendes, da sie die Beziehungen zwischen Rosanilin und Rosolsäure in leicht fasslicher Weise darstellt und nicht minder dem übrigen, zahlreichen, für ersteres vorliegenden experimentellen Material Rücksicht trägt; weniger indessen genügt sie zur Erklärung der Reaction, worauf sie eigentlich gegründet ist, d. h. der Bildung einer Diazoverbindung und späteren Umwandlung derselben in Rosolsäure; es ist diese Schwierigkeit bereits von den Verfassern selbst betont, jedoch glaubten sie sich mit der Annahme begnügen zu können, dass die im Rosanilin enthaltenen Imidogruppen ähnlich den gewöhnlichen, aromatischen Aminen durch Einwirkung der salpetrigen Säure in Diazoverbindungen oder Körper, welche sich bei der Zersetzung mit Wasser diesen ähnlich verhalten, übergeführt werden.

So lange indessen diese Ansicht der experimentellen Anhaltspunkte entbehrte, konnten die daraus für die Constitution des Rosanilins gefolgerten Schlüsse nicht als unbedingt maassgebend angesehen werden.

Bei dem Studium der Hydrazinverbindungen des Rosanilins, welches wir vor längerer Zeit gemeinschaftlich in Erwartung interessanter Farbstoffe begonnen, wurden wir durch die abnormen Erscheinungen, welche die bei den gewöhnlichen, aromatischen Aminbasen so glatt verlaufende Hydrazinbildung hier zeigte, zuerst auf das eigenthümliche Verhalten der Diazoverbindungen dieser Gruppe aufmerksam und zur Aufklärung unserer Versuche gezwungen, eine ausführlichere Untersuchung dieser Körper zu unternehmen.

Die zunächst also nur für unsere speciellen Zwecke begonnene Arbeit führte jedoch gelegentlich bald zu Resultaten, welche im Anschluss an die Graebe-Caro'sche Untersuchung einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Lösung der Rosanilinfrage zu liefern im Stande sind, indem es gelang, nicht nur die Natur und Bildungsweise jener Diazoverbindungen festzustellen, sondern auch den der Rosanilingruppe höchst wahrscheinlich zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen.

Bei dem Interesse, welches besonders die Kenntniss des letzteren für die Aufklärung der Rosanilinconstitution und damit für die ganze aromatische Farbstoffchemie darbot, hielten wir uns zur Fortsetzung der allerdings aus den Grenzen ihres ursprünglichen Zweckes heraus-

kten Untersuchung verpflichtet; da dieselbe indessen in ihrer
gemässen Entwicklung auf der erst kürzlich publicirten Uuter-
ng von Graebe und Caro basiren musste und im Wesentlichen
Fortsetzung der dort niedergelegten Versuche zu werden schien,
ubten wir uns hierzu nicht berechtigt, bevor wir diese Herren
ücksicht auf die bereits erlangten Resultate um Ihre Einwilli-
ersucht. Nachdem uns letztere jedoch vor einiger Zeit von
Hrn. Caro's in liebenswürdigster Weise zu Theil geworden,
wir nicht länger, die inzwischen zu einem gewissen Ab-
s gelangten Ergebnisse der Untersuchung der Gesellschaft vor-
n.

)ie aus derselben für die Constitution des Rosanilins, Leucani-
nd Hydrocyanrosanilins, auf deren Studium die Arbeit bis jetzt
änkt blieb, hervorgehenden Schlüsse können wir kurz dahin zu-
nfassen, dass sämmtliche drei Körper Triamidoverbindungen
er Formel:

$_{0} H_{13} (NH_2)_3$, $C_{20} H_{15} (NH_2)_3$, $C_{20} H_{14} (CN) (NH_2)_3$

und dass dem Leucanilin ein Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{18}$ zu
e liegt, welcher aus der Diazoverbindung gewonnen und näher
ucht wurde.

en Beweis für die Richtigkeit des ersten Punktes fanden wir
Zusammensetzung und Constitution der Diazoderivate dieser
r. Die Diazoverbindung des Rosanilins wurde zuerst genauer
ucht von Caro und Wanklyn [1]), welche nachwiesen, dass zu
Bildung 3 Aeq. KNO_2 auf 1 Aeq. Rosanilin erforderlich sind,
ei der Zersetzung mit Wasser 6 Aeq. Stickstoff in Gasform
rt werden; sie stellten auf Grund dieser Thatsachen für das
osanilin, wie wir die Verbindung nennen wollen, die Formel
$_{10} N_6$ auf. In der späteren Abhandlung von Graebe und
fand diese Formel jedoch wenig Berücksichtigung, offenbar
ie Bildung einer derartig zusammengesetzten Verbindung für
tivirung der dort aufgestellten Formeln des Rosanilins und der
äure die Annahme complicirterer Reactionen nöthig machte.
a damit die Natur des Diazorosanilins anscheinend wieder in
gestellt war, hielten wir eine neue analytische Untersuchung,
bisher wahrscheinlich an der Schwierigkeit, ein zur Analyse
tes Produkt zu gewinnen, scheiterte, für wünschenswerth.
ch manchen vergeblichen Versuchen, die gewöhnlichen Salze
rivate der Verbindung im krystallisirten Zustand zu gewinnen,
wir endlich und allein in dem Golddoppelsalz ein wohl cha-
irtes und hinreichend beständiges Produkt, dessen Analyse die
llung der Formel ermöglichte.

[1]) Proceed. Royal Society XV, 210.

Dasselbe wird als hellgelber, flockig-krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man das nach der Griess'schen Methode dargestellte Diazorosanilinchlorid in wässeriger Lösung zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung von überschüssigem Goldchlorid zugieht.

Es lässt sich ohne Zersetzung mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen und hat im Vacuum getrocknet die Formel:

$$C_{20} H_{13} N_6 Cl_3 + 3 Au Cl_3 + H_2 O.$$

	Gefunden.		Berechnet.
Au	43	43.1	43.08
C	17.66	17.85	17.49
H	1.3	1.11	1.09
N	6.27	—	6.12
Cl	30.94	—	31.05
O	—	—	1.17.

Dass das eine in der Verbindung enthaltene Mol. Wasser nicht etwa von Bedeutung für die Constitution derselben ist, sondern vielmehr die Rolle von Krystallwasser spielt, wird wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass die hellgelbe Substanz sich beim längeren Aufbewahren im Vacuum oberflächlich bräunt, an feuchter Luft jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder annimmt; eine directe Bestimmung desselben durch Wärmezufuhr war bei der Unbeständigkeit dieser Körper natürlich nicht auszuführen.

Das Salz zeigt ausser der Zusammensetzung auch in seinem übrigen Verhalten vollständige Analogie mit der entsprechenden Verbindung des Diazobenzols; beim Erhitzen verpufft es; beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich leicht, wobei aller Stickstoff, der nach der Griess'schen Methode bestimmt wurde, in Gasform eliminirt wird.

	Gefunden.	Berechnet.
N	6 pCt.	6.12 pCt.

Unter den schmutzigen, zum Theil in Kali löslichen Reactionsprodukten war Rosolsäure nicht nachzuweisen; dieselbe wird offenbar in *stat. nasc.* durch das Goldchlorid oxydirt, worauf auch der beträchtliche Gehalt der wässerigen Lösung an $Au_2 Cl_2$ hinweist.

Aehnliche, wenngleich weniger scharfe Resultate ergab die Analyse des Platindoppelsalzes, dessen Existenz bereits von A. W. Hofmann [1]) kurz erwähnt, und welches in derselben Weise wie das Goldsalz dargestellt wurde.

Die gefundenen Werthe entsprechen annähernd der Formel:

$$(C_{20} H_{13} N_6 Cl_3)_2 + 3 Pt Cl_4 + 8 H_2 O.$$

(Gef. Pt 28.8; C 24.8; H 2.23; N 8.2; Cl 32.3. Ber. Pt. 28.91; C 23.42; H 2.04; N 8.2; Cl 31.18; O 6.25.)

[1]) Proceed. Royal Society XII, 13.

Beim Kochen mit Wasser entweicht ebenfalls aller Stickstoff in ›rm (Gef. N 8; Ber. N 8, 2) und der Rückstand enthält liche Mengen Rosolsäure, welche von dem $PtCl_4$ nicht verändert erden scheint.

Von den zahlreichen, übrigen Derivaten, welche das Diazoros- mit den verschiedensten Agentien, mit Anilin, Diäthylamin, oniak, Brom und HBr, Phenylhydrazin etc. liefert, war keins ›iterer Untersuchung einladend; ausserdem glaubten wir mit den genden, analytischen Daten die empirische Formel der Verbin- hinreichend festgestellt zu haben, welche m. m. mit der von Caro Vanklyn seiner Zeit gegebenen identisch ist. Die vollständige gie derselben mit dem Diazobenzol, wobei nur die anscheinend men Erscheinungen bei der Rosolsäurebildung eine Ausnahme n und unten weitere Berücksichtigung finden sollen, berechtigt dazu, ihr eine der modernen Anschauung über die Diazokörper ısste Constitution zuzuschreiben und für das Chlorid die Formel $_{13}(N_2Cl)_3$ aufzustellen.

ie Entstehung einer derart constituirten Diazoverbindung aus ›osanilin machte nach Allem, was wir bisher über die Bildung iazokörpern wissen, schon von vorn herein die Annahme von midogruppen in letzterem wahrscheinlich; da jedoch eine der- Formel anderen von Graebe u. Caro in ihrer Abhandlung ›n Schwierigkeiten begegnet und immerhin noch die Möglichkeit dass bei complicirten Basen, wie das Rosanilin ist, auch eine ruppe durch molekulare Umlagerung zur Bildung einer Diazo- befähigt sei, so haben wir die Entscheidung der Frage auf n Wege versucht und es ist uns besonders durch die Unter- ; der Diazoverbindung des Hydrocyanrosanilins gelungen, so es überhaupt möglich ist, den directen Beweis beizubringen, s Rosanilin ein Triamin von der Formel $C_{20}H_{13}(NH_2)_3$ ist. s Hydrocyanrosanilin, diese von H. Müller[1]) entdeckte, eigen- ıe Verbindung, entsteht analog dem Leucanilin durch Addition ınwasserstoffsäure zu dem Rosanilin und ist durch sein Verhalten › selbstständige Base von der Formel $C_{20}H_{20}(CN)N_3$ cha- rt.

› seine Bildung liegen zwei Möglichkeiten vor; entweder ent- durch Anlagerung der Elemente der Blausäure an die stick- igen Gruppen des Rosanilins oder an den Kohlenwasserstoff- n ersten Falle, welcher die Richtigkeit der Graebe-Caro'- rmel mit 2 Imidogruppen beweisen würde, muss die Verbin- Amid- und eine mit CN verbundene Imidogruppe enthalten; ren Falle, welcher ohne molekulare Umlagerung nur dann

[1]) ›itschr. für Chemie 1866, 2.

eintreten kann, wenn das Rosanilin 3 Amidogruppen und einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest enthält, wird das Hydrocyanrosanilin ebenfalls ein Triamin sein müssen.

Die Untersuchung der Diazoverbindung hat zu Gunsten der letzteren Ansicht entschieden.

Dieselbe wurde durch Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure Lösung der Base dargestellt und als Golddoppelsalz analysirt. Die gefundenen Werthe entsprechen der Formel $C_{20} H_{14} (CN) N_6 Cl_3 + 3 Au Cl_3$.

	Gefunden.		Berechnet.
Au	42.7	42.55	42.79
C	18.7	19.1	18.25
H	1.36	1.46	1.01
N	7.33		7.1
Cl	30.44		30.85

Beim Kochen mit Wasser werden 6 Atome Stickstoff in Gasform ausgeschieden. (Gef. N 6; Ber. N 6, 08.)

Bei der Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Wasser erhält man ein hellgelb bis braun gefärbtes, in Kali lösliches Produkt, welches zum grössten Theile aus der von Graebe und Caro beschriebenen Hydrocyanrosolsäure besteht; die Bildung der letzteren ist der Umwandlung des Rosanilins in Rosolsäure vollständig analog.

Aus diesen Daten folgt für das Hydrocyanrosanilin, dass es ein Triamin von der Formel $C_{20} H_{14} (CN) (NH_2)_3$ ist und aus dem Rosanilin durch Anlagerung von Blausäure an den Kohlenwassercomplex entsteht; verläuft letztere Reaction endlich ohne molekulare Umlagerung, zu deren Annahme vorläufig kein Grund vorhanden ist, so muss das Rosanilin selbst drei Amidogruppen enthalten und es gewinnt damit die Formel $C_{20} H_{13} (NH_2)_3$ einen Grad von Wahrscheinlichkeit, wie er bei Beweisführungen dieser Art selten besser erreicht wird.

Die Einwürfe, welche gegen diese Ansicht etwa noch geltend gemacht werden können, beschränken sich auf folgende zwei Punkte; einmal scheint unsere Formel keine genügend einfache Erklärung für die Umwandlung des Rosanilins in die Rosolsäure zu geben, wenn für letztere die von Graebe und Caro aufgestellte Formel beibehalten wird; besonders aber steht sie mit den von A. W. Hofmann aus der Untersuchung der methylirten Rosanilinderivate gefolgerten Schlüssen in Widerspruch.

Der erste Einwurf kann nach unseren Versuchen nicht sowohl gegen die Formel des Rosanilins, als vielmehr die der Diazoverbindung gerichtet sein; der normale Verlauf der Reaction, welcher von dieser zur Rosolsäure führt, würde für letztere die Annahme einer Formel mit drei OH-Gruppen bedingen; Graebe und Caro verwarfen dieselbe, weil es ihnen nicht gelang, ein Triacetylderivat darzustellen; ob dieser

tand indessen allein genügt, die chinonartige Natur der Rosolsäure, sie in der Formel $C_{20}H_{15}(OH)(O_2)$ ausgedrückt ist, als be-en anzusehen, scheint uns zweifelhaft. Es liegen ebenso viele chtige Gründe für die Annahme von drei OH-Gruppen vor. Ab-ıen von der Bildung der Rosolsäure selbst würde sich besonders die Umwandlung derselben in die von Graebe und Caro be-ɜbene Hydrocyanrosolsäure, welche die CN-Gruppe an Kohlenstoff ıden enthält, weit einfacher und ohne molekulare Umlagerung ren, wenn man in der Rosolsäure ebenso wie im Rosanilin einen ıättigten Kohlenwasserstoffrest annimmt.

Betrachtet man aber die Graebe-Caro'sche Rosolsäureformel ɜwiesen, so sind wir allerdings genöthigt, bei der Zersetzung des rosanilins durch Wasser eine molekulare Umlagerung anzunehmen, r Weise, dass die Bildung der Chinongruppe durch Wanderung I-Atome von den Hydroxylen nach dem ungesättigten Kohlen-rstoffrest stattfindet; immerhin hat auch diese Ansicht noch vor łraebe-Caro'schen den Vorzug der Einfachheit, da letztere l für die Bildung einer Diazoverbindung, als deren späteren Um-ung in Rosolsäure eine derartige Annahme nothwendig macht.

ʼas den zweiten Punkt, die Ergebnisse der Untersuchungen von Hofmann und Hofmann und Girard[1]) über die methylirten iline betrifft, woraus ersterer zu dem Schlusse kommt, dass im lin nur 3 durch Alkoholradicale ersetzbare, d. h. dem Ammo-ɔus angehörige Wasserstoffatome enthalten seien, so ist bereits raebe und Caro zur Motivirung ihrer Formel darauf aufmerk-ɜmacht, dass sich aus diesen Resultaten ebenso gut die Existenz etramethylirten Rosanilins herleiten lässt.

ir sind nicht in der Lage, in gleicher Weise eine Formel mit ogruppen zu begründen, glauben jedoch dem hieraus erwachsen-ıwurfe in anderer Weise entgegentreten zu können durch die tung, dass der Eintritt der Ammoniumbildung bei complicirteren ı die bereits erfolgte Ersetzung aller an Stickstoff gebundenen ıe durch Alkoholradicale keineswegs genügend beweist.

r stützen uns dabei hauptsächlich auf die von dem Einen von der vorhergehenden Mittheilung erwähnte Beobachtung, dass aromatischen Hydrazinbasen Ammoniumbildung bereits erfolgt, ɔn den 3 H-Atomen der Hydrazingruppe nur eins durch Aethyl ist. Wie bereits an der betreffenden Stelle weiter betont wird es dadurch auch für die gewöhnlichen, aromatischen ne wahrscheinlich, dass in der einen Amingruppe nach Er-aller H-Atome durch Alkoholradicale die Anlagerung von iren erfolgen kann, bevor eine andere Amingruppe überhaupt

[1]) ese Ber. II, 440.

angegriffen wird und für das Rosanilin speciell lassen sich von diesem Gesichtspunkte aus bei der Annahme, dass vier Wasserstoffe durch Methyl vertreten sind, alle von Hofmann und Hofmann u. Girard beschriebenen Derivate mit der Formel $C_{20}H_{13}(NH_2)_3$ vereinigen.

Auffallend blieb bei der Annahme dieser Formel endlich noch der Umstand, dass es bisher nicht gelang, aus dem Diazorosanilin durch Zersetzen mit Alkohol den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ zu gewinnen. Graebe und Caro haben sich bereits vergebens bemüht, sowohl vom Rosanilin als der Rosolsäure ausgehend, dieses Ziel zu erreichen; ihre Versuche wurden mit demselben negativen Erfolge von uns wiederholt; es scheint derselbe bei der Umwandlung der Diazoverbindung in stat. nasc. in einfachere Körper zu zerfallen.

Mit besserem Erfolge haben wir unsere Versuche auf das Leucanilin ausgedehnt, da es hier in der That gelang, aus der Diazoverbindung auf dem gewöhnlichen Wege einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ zu gewinnen, dessen Bildungsweise und Zusammensetzung dazu berechtigen, ihn als die Muttersubstanz der Rosanilingruppe anzusprechen.

Ueber die Diazoverbindung des Leucanilins sind nur einige kurze Angaben von A. W. Hofmann[1]) und von Caro und Wanklyn[2]) vorhanden. Ersterer erhielt beim Einleiten von HNO_2 in die salpetersaure Lösung der Verbindung eine Base, deren Platinsalz explosiv war; letztere gewannen beim Kochen der mit HNO_2 behandelten Lösung einen Körper, den sie wegen seines Verhaltens zu Ferricyankalium für Leucorosolsäure hielten.

Wir haben die Verbindung isolirt und genauer untersucht.

Sie wird im Kleinen am besten durch Einleiten von HNO_2 in die salzsaure Lösung der Base erhalten, wobei die Farbe der Flüssigkeit durch Dunkelgrün in Hellroth übergeht; durch Zusatz von Alkohol und Aether wird das Chlorid als hellgelbe klebrige Masse ausgefällt; seine Zusammensetzung wurde durch Analyse des Golddoppelsalzes ermittelt.

Dasselbe hat die Formel $C_{20}H_{15}N_6Cl_3 + 3AuCl_3 + H_2O$.

(Gef. Au 42.96; C 17.36; H 1.38; N 6.31; Cl 30.81;

Ber. Au 43.01; C 17.47; H 1.24; N 6.1; Cl 31.01; O 1.16.)

Das Diazoleucanilinchlorid löst sich in Wasser mit charakteristisch grünblauer Farbe, beim Kochen zersetzt es sich leicht, wobei ein schmutzigbrauner, voluminöser Niederschlag entsteht, der nur zum Theil in Kali löslich ist.

Zur Darstellung des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs eignet sich die einmal abgeschiedene Diazoverbindung nicht mehr; in Alko-

[1]) Proceed. Royal Society XII, 13.
[2]) Ibid. XV, 210.

schwer löslich, setzt sie sich beim Erwärmen damit an den Gewänden an und verharzt zum grössten Theil.

Mit Vortheil brachten wir dagegen eine kürzlich von Lieber-
ın nnd Scheiding[1]) angegebene Methode hier mit kleinen Ab-
rungen in Anwendung, welche darin besteht, die Lösung der
n in conc. Schwefelsänre mit HNO_2 zu behandeln nnd die so
andenen Diazoverbindnngen direct mit Alkohol zn zersetzen.

Das von uns bei einer grösseren Operation eingeschlagene Ver-
n ist folgendes:

300 Gr. Lencanilin, erhalten dnrch Reduction einer salzsauren
sinlösung mit Zinkstaub, wurden in 1500 Gr. conc. Schwefel-
gelöst, diese Lösnng in Portionen von 40 Gr. mit HNO_2 be-
elt, nnd nachdem der Ueberschuss der letzteren durch einen
gen Lnftstrom verdrängt war, in je 250 Gr. siedenden Alkohols
am eingetragen. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen wurden
Neutralisation der Schwefelsänre auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens einge-
ft, mit Wasser stark verdünnt nnd das ausgeschiedene Oel mit
r extrahirt; nach Verdampfen des letzteren blieb ein dnnkel-
er, öliger Rückstand, der durch Schütteln mit Natronlange von
säuren nnd phenolartigen Körpern befreit wurde; bei der Destil-
des abermals durch Aether extrahirten Produktes ging der
e Theil weit oberhalb der Thermometergrenze über nnd lieferte
r. Destillat, während in der Retorte nur ein geringer, verkoh-
Rückstand blieb. Nach der vollständigen Entwässerung mit
m nnd zweiter Rectification erhielten wir 55 Gr. eines hell-
, schweren Oeles von schwach blaner Flnorescenz, welches
in einer Kältemischung nur zn einer salbenartigen Masse er-
nnd erst beim längeren Stehen kleine, körnige Krystalle ab-
Trotzdem besteht der grösste Theil des Produktes aus einem
gut charakterisirten Kohlenwasserstoff, welchen man von den
en, die Krystallisation vollständig verhindernden, öligen Bei-
ngen am besten durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol trennt.
eim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in Holzgeist schei-
h der grösste Theil des Produktes als farbloses, schweres Oel
lches meist erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt; die
ampften Mutterlaugen krystallisiren theilweise erst nach monate-
Stehen; durch mehrmalige Wiederholnng der Operation wurde
te Kohlenwasserstoff allerdings mit nicht nnbeträchtlichem Ver-
farblosen, zn kugligen Aggregaten vereinigten, kleinen Prismen
n, deren Analyse die zn erwartende Formel $C_{20}H_{18}$ bestätigt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	92.7	93
H	7.05	7

[1]) Diese Berichte VIII, 1108.

Die Verbindung ist in Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist, schmilzt bei 58° und siedet vollständig unzersetzt weit über 360°; ihre Krystallisationsfähigkeit ist eine nur geringe; selbst bei der ganz reinen Substanz bedarf es zuweilen tagelangen Stehens, um die als Oel aus einem Lösungsmittel ausgeschiedene Masse zum Erstarren zu bringen.

Mit rauchender Salpetersäure und mit Brom in Eisessiglösung behandelt, liefert sie feste, schlecht krystallisirende Nitro- und Bromderivate. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit K_2CrO_4 und H_2SO_4 wird sie in ein Keton $C_{20}H_{16}O$ verwandelt, welches aus heissem Ligroïn in farblosen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisirt, bei 143° erweicht und bei 148—149° vollständig schmilzt.

	Gefunden.	Ber. f. $C_{20}H_{16}O$.
C	88.27	88.24
H	6.23	5.9.

Durch weitere Oxydation scheint dasselbe vollständig zersetzt zu werden; wenigstens ist es uns bisher trotz vieler Versuche unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelungen, ein sauerstoffreicheres Keton zu erhalten; neben obiger Verbindung konnten nur verschwindend kleine Mengen einer Säure constatirt werden, während bei einem grossen Ueberschuss des Oxydationsmittels die reichliche Entwicklung von Kohlensäure auf vollständige Verbrennung des Produktes schliessen liess.

Was die Constitution des Kohlenwasserstoffs selbst betrifft, so sind unsere Versuche vorläufig nicht geeignet, darüber Aufklärung zu geben.

Derselbe ist nach Schmelzpunkt, Zusammensetzung des Ketons und sonstigen physikalischen Eigenschaften wesentlich verschieden von allen bisher bekannten, synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{18}$, den beiden Zincke'schen Dibenzylbenzolen [1]) und dem von Hemilian [2]) dargestellten Diphenyltolylmethan.

Nach den von Graebe und Caro l. c. über die Constitution des Leucanilins entwickelten Betrachtungen stand zu erwarten, dass derselbe ein Dibenzylbenzol sei, und es wäre immerhin noch möglich, dass er, als verschieden von den Zincke'schen Körpern, das fehlende dritte Isomere derselben ist; wir halten jedoch die Aufstellung einer derartigen Formel für verfrüht, bevor es gelungen ist, ein Keton mit zwei Sauerstoffen zu gewinnen.

Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs behalten wir uns vor.

[1]) Diese Berichte VI, 119.
[2]) Ibid. VII, 1208.

. H. Landolt: Zur Kenntniss des specifischen Drehungsvermögens gelöster Substanzen.

gangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

)ie specifische Drehung $[\alpha]$, d. h. der Winkel, um welchen die sationsebene eines Strahles abgelenkt wird, wenn derselbe durch Decimeter lange Schicht einer Flüssigkeit geht, welche in 1 CC. mm activer Substanz enthält, ergiebt sich bekanntlich aus den ıln:

$$1)\ [\alpha] = \frac{\alpha}{l\,.\,d} \qquad 2)\ [\alpha] = \frac{\alpha}{l\,.\,d\,.\,\frac{p}{100}} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{l\,.\,\frac{c}{100}},$$

elchen 1) für reine, flüssige, active Körper, 2) für Lösungen nd worin bedeutet:

z der beobachtete Ablenkungswinkel in Graden und Decimalen derselben,
die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,
l das spec. Gewicht der reinen activen Substanz oder ihrer Lösung,
: die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 CC. Lösung,
› der Procentgehalt, d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtheilen Lösung,
› soll in der Folge die Gewichtsmenge an inactivem Lösungsmittel in 100 Gewichtstheilen Lösung bezeichnen, so dass demnach $p + q = 100$.

ie specifische Drehung einer reinen, flüssigen, activen Substanz enn α und d stets bei der nämlichen Temperatur bestimmt ı, eine constante Zahl. Ermittelt man nun für einen solchen z. B. Terpentinöl, die spec. Rotation erst für sich und hierauf ɒengen mit indifferenten Lösungsmitteln, so ergeben sich, wie Biot[1]) nachgewiesen hat, aus den letztern Werthe, welche :r für die reine Substanz erhaltenen mehr oder minder stark hen; es erleidet also das ursprüngliche Drehungsvermögen des s durch die Gegenwart inactiver Moleküle Veränderungen. .etztern hängen nun nicht blos ab von der Natur des Verdünıittels, sondern auch von dessen Menge, und zwar zeigen die ıctiven Substanzen bei steigendem Zusatz der inactiven Flüssigne fortwährende Vermehrung ihrer spec. Rotation, während lern eine Verminderung auftritt. Für ein und dasselbe Lösungsdie nämliche Concentration und gleiche Temperatur ist dadie spec. Drehung eines Körpers constant.

Biot, Ann. Chim. Phys. [3] 36, 257.

Ist die active Substanz fest, lässt sich dieselbe also nur in Lösungen der Beobachtung unterwerfen, so resultiren wieder je nach der Zusammensetzung der letztern für [α] verschiedene Werthe, und zwar können diese Aenderungen, wie in neuerer Zeit namentlich Hesse[1]) bei einer Menge von Körpern nachgewiesen hat, sehr bedeutende sein. Solche aus Lösungen abgeleitete Zahlen werden nun nicht mehr die ursprüngliche specifische Rotation der reinen Substanz angeben, sondern einen durch Einfluss der inactiven Flüssigkeit veränderten Werth, von welchem es ganz unbekannt ist, wie weit derselbe von der erstern abweicht. Es hat daher die Mittheilung dieser Zahlen nur dann eine Bedeutung, wenn man gleich die Zusammensetzung der Lösungen anführt, auf welche sich dieselben beziehen.

Um die ursprüngliche specifische Drehung eines festen Körpers kennen zu lernen, handelt es sich hiernach darum, die verschiedenen Einflüsse, welche dieselbe verändern, zu eliminiren. Vorausgesetzt, dass nur solche Lösungsmittel in Anwendung kommen, die sich gegen die active Substanz chemisch indifferent verhalten, ist es zu diesem Zwecke nöthig, die Wirkungen der Concentration, der Natur der lösenden Flüssigkeit und der Wärme gesondert festzustellen.

Was den Einfluss der Concentration betrifft, so hat Biot[2]) bereits den Weg angegeben, wie derselbe in Rechnung zu ziehen ist, und zwar zunächst für den Fall, dass als Lösungsmittel ein Gemisch reiner, flüssiger Körper angewandt wird, somit nur indifferente Moleküle ein und derselben Art auf diejenigen der activen Substanz einwirken. Ist für eine Anzahl solcher Lösungen von verschiedener Concentration die spec. Drehung bestimmt worden, so lässt sich zunächst die Veränderlichkeit derselben am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) als Abscissen, und die entsprechenden Werthe für [α] als Ordinaten einträgt. Die Zu- oder Abnahme der spec. Rotation stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional der Verdünnung vor und kann somit durch die Formel:

$$\text{I.}\quad [\alpha] = A \pm Bq$$

ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In andern Fällen erhält man dagegen eine Curve, welche gewöhnlich ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bildet, und dann lässt sich die Abhängigkeit der spec. Drehung von q durch einen Ausdruck von der Form:

$$\text{II.}\quad [\alpha] = A \pm Bq \pm Cq^2 + \ldots$$

oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten darstellen.

[1]) Hesse, Liebig's Ann. 176, 89 u. 189.
[2]) Biot, Ann. Chim. Phys. [3] 10, 385 — 36, 257 — 59, 206.

Bei flüssigen, activen Körpern kann man die Veränderungen der spec. Rotation durch den Einfluss des Lösungsmittels von der reinen Substanz an bis zu den verdünntesten Mischungen durch Versuche bestimmen, und also die vollständige Curve von $q = 0$ bis nahezu $q = 100$ construiren. In diesem Falle ist in den obigen Formeln als die Constante A die spec. Drehung der reinen Substanz zu setzen, und die durch Rechnung gefundenen Werthe für B oder B und C drücken dann die Zu- oder Abnahme aus, welche A durch die Einwirkung von 1 pCt. inactiven Lösungsmittels erleidet. Setzt man in len Formeln I. und II. $q = 0$, so wird $[\alpha] = A$, es resultirt also lie Drehung des reinen, activen Körpers; nimmt man dagegen $q = 100$, o ergiebt sich eine Zahl, welche die spec. Rotation der Substanz bei unendlich grosser Verdünnung, resp. das Maximum der Veränderlichkeit von $[\alpha]$ darstellt[1]).

Wenn dagegen der active Körper fest ist, so lässt sich A nicht ·ect ermitteln, und man kann dann je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz nur ein mehr oder weniger grosses Stück der rve feststellen, welches erst in gewisser Entfernung vom Nullpunkt Coordinatensystems beginnt. Berechnet man nun aus den vordenen Beobachtungen die Constanten der Formeln I. oder II, so den die erhaltenen Werthe nur streng dienen können zur Intertion innerhalb der Verdünnungsgrenzen, welche die zu den Veren benutzten Lösungen besessen hatten.

Es frägt sich nun, wie weit man in diesem Falle berechtigt ist, für die Constante A erhaltenen Werth als die spec. Drehung der n Substanz anzusehen. Die Extrapolation, welche man hierbei ·t, wird zulässig sein, wenn die Aenderung der spec. Rotation lurch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ llt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A rmel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ (oder eines andern) um so unsicherer rkliche spec. Drehung der reinen Substanz darstellen, je kleiner

---

Führt man in die Formeln I. und II. statt q den Gehalt an activer Sub- 100 Gewichtstheilen Lösung $= p$ ein, so drückt dann die Constante A die tation bei unendlich grosser Verdünnung aus, und die Drehung des reinen resultirt, wenn $p = 100$ gesetzt wird. Die Anwendung von q, oder nach Bezeichnungsweise des Gehalts an activer Flüssigkeit in 1 Gewichtstheil $= e$, ist aber nach den obigen Darlegungen vorzuziehen.

ler Ermittelung des Drehungsvermögens nach der Formel $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$; die Bestimmung der spec. Gewichte der Lösungen unterlassen und blos centration c mit Hülfe eines Kölbchens von bekanntem Voluminhalt festendert man dann die obigen Gleichungen I. und II. in $[\alpha] = A + Bc$ $Bc + Cc^2$ um, so würde sich aus diesen Formeln nur dann die spec. r reinen activen Substanz ableiten lassen, wenn die Dichtigkeit δ dernnt ist, denn man hätte zu diesem Zwecke für c den Werth 100 δ

das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte. Es hängt also von der grösseren oder geringeren Löslichkeit des activen Körpers ab, wie weit dieses Ziel erreichbar ist. Lassen sich von demselben nur verdünnte Lösungen herstellen, und zeigt sich zugleich, dass die Zu- oder Abnahmen in den Werthen für $[\alpha]$ nicht proportional mit q fortschreiten, so wird in diesem Falle gar keine Hoffnung vorhanden sein, zur Kenntniss der spec. Drehung der reinen Substanz zu gelangen.

Wirken auf einen activen Körper zwei verschiedene Arten inactiver Moleküle, setzt man also zu demselben ausser dem Lösungsmittel noch eine andere Substanz, oder löst ihn in einem Gemenge von zwei Flüssigkeiten, so complicirt sich der Vorgang ungemein. Es erleidet dann die ursprüngliche spec. Drehung des Körpers durch jeden der beiden inactiven Stoffe eine Veränderung, welche zugleich für jedes Mischungsverhältniss der drei Bestandtheile eine andere ist. Man muss in diesem Falle mehrere Serien von Lösungen darstellen, derart dass jede derselben den activen Körper nebst einem der beiden inactiven in einem constanten Gewichtsverhältniss enthält, während die Menge des zweiten inactiven Stoffes variirt. Biot hat in dieser Weise die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Borsäure auf die rechtsdrehende Weinsäure untersucht, und seine darauf bezüglichen Abhandlungen [1]) zeigen, welch grosse Zahl von Versuchen unter diesen Umständen erforderlich ist, um die Veränderungen der spec. Drehung der activen Substanz klar festzustellen. Es ist daher durchaus nöthig, als Lösungsmittel nur ganz reine, d. h. chemisch homogene Flüssigkeiten anzuwenden.

Versuche, die ursprüngliche spec. Rotation eines Körpers aus dem Drehungsvermögen seiner Lösungen zu berechnen und sodann mit dem direct beobachteten zu vergleichen, sind bis jetzt meines Wissens nur von Biot [2]), und zwar in Bezug auf Weinsäure angestellt worden. Derselbe hatte gefunden, dass diese Substanz im Zustande fester, gegossener Platten in der That die spec. Drehung zeigt, welche sich aus ihren Lösungen mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq$ ableitet. Ein gleiches Resultat wurde auch für Rohrzucker nachgewiesen.

Es war daher von Wichtigkeit, noch andere Körper in dieser Beziehung zu untersuchen und die Veränderungen zu verfolgen, welche ihre ursprüngliche spec. Rotation durch steigenden Zusatz verschiedener indifferenter Lösungsmittel erleidet. Dies schien auch behufs Erledigung der Frage nöthig, ob nicht das Drehungsvermögen des Körpers schon durch Einfluss kleiner Mengen inactiver Substanz sofort einr erhebliche Aenderung erfährt, welche dann bei weiterer Vermehrung des Verdünnungsmittels in anderer Weise fortschreitet. Diese Art der

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 11, 82 — 28, 368 — 29, 430 — 59, 229.
[2]) Biot, Ann. Chim. Phys. [3] 28, 354.

rkung, die indessen nur zu erwarten ist, wenn eine wirkliche sche Reaction zwischen beiden Stoffen stattfindet, würde die nung der spec. Rotation der reinen Substanz unmöglich machen.— n Versuchen wurden 1) zwei Sorten Terpentinöl, 2) Nicotin, insaures Aethyl angewandt, bei welchen die ursprüngliche spec. ng sich leicht bestimmen liess, und als inactive Mittel dienten Wasser noch Alkohol, Holzgeist, Essigsäure und Benzol in hst reinem Zustande.

ie vollständige Mittheilung der angewandten Methoden würde ser Stelle zu viel Raum beanspruchen, dieselbe folgt in einer lichen Abhandlung und es mögen hier folgende Angaben n: 1) Zur Bestimmung der Drehungen dienten zwei Wild'sche trobometer von Hermann u. Pfister in Bern, und ein ein-Polarisationsapparat mit 2 Nicol'schen Prismen, welcher Röhren 1 Meter Länge anzuwenden erlaubte. Um die Beobachtungen ei der nämlichen Temperatur ausführen zu können, habe ich Wild'schen Instrument Flüssigkeitsröhren angewandt, welche e an ihre Enden von einem cylindrischen Mantel in der Art n waren, dass es möglich wurde, durch den Zwischenraum rend Wasser fliessen zu lassen. Dasselbe kam aus einem , in welchem es vorher auf eine bestimmte Temperatur gebracht war, und zwar stets auf 20°. Bei dem einfachen Polarimeter die Röhren durch einen viereckigen Blechkasten, welcher von 20° enthielt. Solche Wasserbadröhren sind zur Erlangung Resultate durchaus nothwendig, da die Temperatur bei vielen zen einen erheblichen Einfluss auf die Drehung ausübt. So B. in der Gegend von 20° durch eine Temperaturerhöhung der Ablenkungswinkel, welchen eine Schicht von 1 Decimeter ervorbringt, vermindert: Bei Nicotin um 0°.05, — Terpentinöl — Pomeranzenöl 0°.19[1]), — wässerige Invertzuckerlösung Gr. in 100 CC.) 0°.11[2]). Bei wässerigen Weinsäurelösungen ch dagegen der Drehungspunkt mit steigender Temperatur, z. B. solchen mit 29 Grm. in 100 CC. nur 0°.03[2]). — Zur Bestim-r Rotationswinkel wurden beim Wild'schen Apparat an jedem en 5 Ablesungen bei voller und 5 bei leerer Röhre, also im 40 gemacht, und ebenso unten an den zwei nur 180° ent-Einstellungspunkten des einfachen Polaristrobometers. Die igten bei Wiederholung der Versuchsreihen an den verschie-pparaten niemals Abweichungen von einander, welche Ct. des Drehungspunktes überstiegen. Was die Länge der tsröhren betrifft, so wurde dieselbe mittelst eines Katheto-it einer Genauigkeit von ± 0.02 Millimeter bestimmt. Bei

rnez, Ann. de l'école norm. sup. I, 1.
hschmid, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 285.

Anwendnng der am meisten gebräncblichen 220^{mm}-Röbren entspricht einer Differenz von 0.04^{mm} in der Länge eine Aenderung des Drehnngswinkels nm nahezu 0.02 pCt. Als Lichtqnelle diente eine Bunsen'sche Lampe mit Kochsalzperle [1]), die Beobachtungen beziehen sich daher immer auf den Strahl D. — 2) Die bei Herstellnng der Lösungen sowie bei der Bestimmung des spec. Gewicbts derselben vorgenommenen Wägungen sind sämmlich auf den luftleeren Raum reducirt worden. Da die Gewichtsmengen der Flüssigkeiten bei Arbeiten der vorliegenden Art innerhalb weiter Grenzen scbwanken (bei meinen Versuchen zwischen 2 nnd 200 Gramm), nnd ebenso die Dichtigkeiten nicht unerheblich variiren, so kommen diese Correctionen sehr in Betracht. Bei Unterlassung derselhen fallen bei den nachfolgenden Lösungen die Werthe für die spec. Drehung um etwa 0.15 pCt. niedriger aus. Die spec. Gewichte wurden mit Hülfe eines Piknometers bei der Temperatnr 20° hestimmt und heziehen sich auf Wasser zon 4° als Einheit. — Dnrch Anwendung aller dieser Vorsicbtsmaassregeln gelang es, die Werthe für $[\alpha]$ durchschnittlich innerhalb 0.05 pCt. scbwankend zu erhalten, so dass dieselben gewöhnlicb nur nm wenige Einbeiten in der zweiten Decimale von einander abwichen nnd meistens ancb nocb die dritte Stelle nicht ohne Bedentung war. Nur in wenigen Fällen, bei welchen jedoch wahrscheinlich hereits Veränderungen der Flüssigkeit ins Spiel kamen, wnrden grössere Differenzen beobachtet.

Aus dem umfangreichen Detail der Beobachtungen bebe ich hier nnr diejenigen Zahlen heraus, welcbe für die Berechnnng der Formeln nöthig sind, wozu bei jeder Lösung die Angabe von q und $[\alpha]_D$ genügt. Aus diesen Wertben ist dann zunächst eine Formel abgeleitet worden. welche das ganze ermittelte Curvenstück von der concentrirtesten der angewandten Lösnngen his zu der verdünntesten ausdrückt, wobei als Constante A, d. h. als spec. Drehnng der reinen Substanz eine Zahl erhalten wird, welche stets nnr wenig von der direct gefundenen abweicht, da die Beohachtungen meistens mit Mischnngen beginnen, welcbe etwa 90 pCt. activen Bestandtheil enthalten, und es sich daher nnr nm eine geringe Extrapolation handelt. Hieranf wnrde versucht, wie weit sich die herechnete spec. Rotation von der wirklichen entfernt, wenn blos die verdünnteren Lösungen zu Grunde gelegt werden. — In den nachfolgenden Tabellen sind stets neben die Beobacbtungen aucb die aus den Formeln abgeleiteten Interpolationswerthe gesetzt.

I. Linksdrehendes Terpentinöl.

Zu den Versuchen diente ein französisches Terpentinöl vom Siedepnnkt 160—162° nnd dem spec. Gewicbt 0.86290 bei 20°.

[1]) Mit Perlen von Kochsalz lassen sich viel genauere Einstellungen erhalten als mit solchen von Soda, da sie eine grössere Lichtstärke geben.

wei mit dem Wild'schen Apparat unter Anwendung verschie-
nger Röhren ausgeführte Bestimmungen ergaben bei 20° [α]
.004 und 37°.016 [1]). Im Mittel:

$$[\alpha] = 37^{\circ}.010.$$

's Lösungsmittel wurden angewandt: 1) Alkohol vom spec.
0.7957. 2) Krystallisirbares Benzol. Spec. Gew. 0.88029.
gsäure von 99.9 pCt. Spec. Gew. 1.0502.

gs- el	Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
	I.	9.9470	37°.035	—	—
	II.	30.0584	37°.247	37.239	— 0.008
ıol	III.	50.0342	37°.548	—	—
	IV.	70.0285	37°.904	37.964	+ 0.060
	V.	89.9922	38°.486	—	—
	I.	10.0815	37°.194	—	—
	II.	22.0728	37°.487	37.478	— 0.009
	III.	34.9447	37°.803	37.804	+ 0.001
l.	IV.	48.9501	38°.184	—	—
	V.	63.1013	38°.523	38.594	+ 0.071
	VI.	77.0443	39°.031	39.025	— 0.006
	VII.	90.0161	39°.449	—	—
	I.	9.8364	37°.148	—	—
	II.	21.9342	37°.406	37.498	+ 0.092
re.	III.	35.1390	37°.885	37.926	+ 0.041
	IV.	49.0263	38°.427	—	—
	V.	77.0384	39°.672	39.598	— 0.074
	VI.	90.1586	40°.222	—	—

spec. Rot. des Terpentinöls erleidet demnach durch die Ver-
ımittel schwache Zunahmen, und zwar wirkt am geringsten
etwas stärker Benzol und am stärksten Essigsäure vermeh-
. Diese Vergrösserungen drücken sich durch Curven aus,
war nur schwach gekrümmt sind, aber doch zu erheblich von
den Linie abweichen, als dass die Formel $[\alpha] = A + Bq$
ng finden könnte. Dagegen schliesst sich $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$
achtungen vollständig an, und man erhält aus den Mischun-

lkohol (berechnet aus den Lösungen I, III, V)
$\alpha]_D = 36.974 + 0.0048164\, q + 0.00013310\, q^2$.
ɜnzol (berechnet aus den Lösungen I, IV, VII)
$\alpha]_D = 36.970 + 0.021531\, q + 0.000066727\, q^2$.

—

ahrt man Terpentinöl in einer lufthaltenden Flasche, so tritt durch
nahme Veränderung desselben ein, das spec. Gew. vergrössert sich und
;svermögen nimmt ab. Das Nämliche ist bei den Lösungen der Fall,
lieselben nicht in vollständig gefüllten Gefässen stehen lässt.

3) Essigsäure (berechnet aus den Lösungen I, IV, VI)

$$[\alpha]_D = 36.894 + 0.024553\,q + 0.00013689\,q^2.$$

Die vorstehende Tabelle enthält die hieraus berechneten Interpolationswerthe.

In diesen Formeln, welche die ganzen ermittelten Curvenstücke von $q = 10$ bis 90 ausdrücken, stimmen die Constanten A sehr nahe mit der direct gefundenen spec. Drehung des Terpentinöls = 37.01 überein. Wendet man jetzt bloss die verdünnteren Lösungen zur Berechnung an, so resultiren für das A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ Abweichungen folgender Art:

Lösungsmittel	Aus den Lösungen	ergiebt sich	Abweichung von 37.01	Extrapolation
Alkohol	II, IV, V	$A = 37^{\circ}.20$	$+ 0^{\circ}.19$	30 pCt.
	III, IV, V	$A = 35^{\circ}.13$	$- 1^{\circ}.88$	50 -
Benzol	III, V, VI	$A = 37^{\circ}.26$	$+ 0^{\circ}.25$	35 -
	V, VI, VII	$A = 35^{\circ}.42$	$- 1^{\circ}.59$	63 -
Essigsäure	II, IV, VI	$A = 36^{\circ}.65$	$- 0^{\circ}.36$	22 -
	IV, V, VI	$A = 36^{\circ}.00$	$- 1^{\circ}.01$	49 -

Die Differenzen vom richtigen Werth erstrecken sich demnach bald bis auf ganze Grade, sowie in diesen Mischungen mehr als etwa 50 pCt. Lösungsmittel enthalten ist.

II. Rechtsdrehendes Terpentinöl.

Das angewandte amerikanische Oel besass das spec. Gew. 0.91083. Für $[\alpha]$ ergab sich mit dem Wild'schen Instrument 14.156, mit dem einfachen Polarisations-Apparat 14.137. Im Mittel:

$$[\alpha]_D = 14^{\circ}.147.$$

Es wurden drei Mischungen mit Alkohol untersucht.

Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	26.9073	$14^{\circ}.496$	14.490	$- 0.006$
II.	52.4876	$14^{\circ}.788$	14.791	$+ 0.003$
III.	77.7557	$15^{\circ}.095$	15.089	$- 0.006$

Es tritt also auch hier bei steigender Verdünnung eine schwache Zunahme der spec. Drehung ein, und zwar zeigt die graphische Darstellung, dass die drei Punkte fast genau in einer geraden Linie liegen. Die Formel $[\alpha] = A + Bq$ ergiebt:

aus Mischung I und II $[\alpha] = 14.189 + 0.011415\,q$
- - II - III $[\alpha] = 14.150 + 0.012150\,q$
- - I - III $[\alpha] = 14.179 + 0.011780\,q$
und im Mittel
$$[\alpha] = 14.173 + 0.011782\,q.$$

III. Nicotin (linksdrehend).

Das aus käuflichem Nicotin durch Destillation im Wasserstoffstrom dargestellte, farblose Präparat zeigte den constanten Siedepunkt 246°.6 bis 246°.8. Spec. Gew. 1.01101. Die sehr starke spec. Drehung nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 20° ergab sich:
$$[\alpha]_D = 161^\circ.55.$$

a) Mischungen mit Alkohol.

Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	9.9055	158°.65	158.63	— 0.02
II.	25.0664	154°.92	155.26	+ 0.34
III.	40.0655	151°.78	151.92	+ 0.14
IV.	54.9154	148°.81	148.62	— 0.19
V.	69.9732	145°.42	145.27	— 0.15
VI.	85.0433	141°.60	141.92	+ 0.32

Die spec. Rot. des Nicotins nimmt somit bei steigendem Alkoholzusatz erheblich ab. Die graphische Darstellung führt auf eine gerade Linie mit kleinen Abweichungen nach beiden Seiten derselben, und entsprechend erhält man für die Constanten der Formel $[\alpha] = A + Bq$ nahezu die nämlichen Werthe, gleichgültig, welche Lösungen zu Grunde gelegt werden.

Aus den Mischungen	ergiebt sich	Abweichung von 161.55	
I und III	$A = 160.90$	— 0°.65	$B = -$ 0.22805
II - IV	160.06	— 1°.49	0.20490
III - V	160.31	— 1°.24	0.21272
IV - VI	161.96	+ 0°.41	0.23928
I - VI	160.90	— 0°.65	0.22686

und im Mittel hieraus:
$$[\alpha]_D = 160.83 - 0.22236\,q,$$
welche Formel die in der Tabelle angeführten Rechnungswerthe liefert.

Es ergeben sich in diesem Falle auch aus den verdünnten Lösungen noch Werthe, welche ziemlich nahe mit der wirklichen spec. Drehung des Nicotins übereinstimmen.

b) Mischungen mit Wasser.

Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	10.0845	133°.85	133.92	+ 0.07
II.	21.6080	109°.53	109.49	− 0.04
III.	34.1028	94°.24	94.28	+ 0.04
IV.	46.5250	86°.58	86.74	+ 0.16
V.	65.7146	80°.78	80.56	− 0.22
VI.	83.6644	76°.88	76 84	− 0.04
VII.	91.0269	75°.53	75.56	+ 0.03

Hiernach erleidet die spec. Rot. des Nicotins bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, nach und nach aber schwächer werdende Verminderung. Die stark gekrümmte Curve bildet einen Hyperbel-Ast, und es ist nicht möglich, mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ auch bei Zufügung eines 4. und 5. Gliedes eine genügende Uebereinstimmung mit sämmtlichen Beobachtungen zu erzielen. Der Werth für reines Nicotin wird nur dann annähernd erhalten, wenn man die für die concentrirtesten Lösungen gefundenen Zahlen zur Rechnung verwendet; so resultirt z. B. aus den Mischungen I, II, III: $A = 163.17$, während dagegen aus I, IV, VI $A = 153.00$, und z. B. aus IV, V, VII $A = 141.16$ sich ergieht. Will man die ganze Curve ausdrücken, so muss eine Gleichung anderer Form gewählt werden, und es hatte Hr. Vogler in Aachen die Gefälligkeit, die bezügliche Rechnnng vorzunehmen. Dieselbe führte zu der Formel:

$$[\alpha]_D = 115.019 - 1.70607\, q + \sqrt{2140.8 - 108.867 + 2.5572\, q^2}$$

welche sich, wie aus der Tabelle ersichtlich, den Beobachtungen sehr nahe anschliesst.

Für reines Nicotin ($q = 0$) giebt diese Formel $[\alpha] = 161,29$ statt des gefundenen Werthes 161.55. Für $q = 100$ wird $[\alpha] = 74.13$, das Nicotin erfährt also durch grosse Verdünnung mit Wasser eine Verminderung der spec. Rotation um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Betrages.

IV. Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend).

Das Präparat, dessen Reinheit durch Titrirung konstatirt worden war, bildete eine schwach gelblich gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1989. Zwei Bestimmungen der spec. Drehung mit Röhren von verschiedener Länge gaben die Zahlen 8°.328 und 8.284. Im Mittel

$$[\alpha]_D = 8^0.306.$$

Zu den Mischungen dienten: 1) Alkohol vom spec. Gewicht 0.7962, 2) Holzgeist spec. Gewicht 0.80915, 3) Wasser.

ngs-tel	Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
	I	22.0226	8°.780	8°.820	+0°.040
hol	II	64.2634	9°.618	9°.609	−0°.009
	III	77.6703	9°.846	9°.858	+0°.013
	I	22.5433	9°.649	—	—
	II	43.3473	10°.411	10°.472	+0°.061
;eist	III	60.0804	10°.915	—	—
	IV	73.0319	11°.070	11°.124	+0°.054
	V	84.6935	11°.213	—	—
	I	30.3133	14°.001	14°.162	+0°.161
ıer	II	60.1795	20°.220	20°.145	−0°.075
	III	86.1136	25°.200	25°.340	+0°.140

e spec. Drehung des weinsauren Aethyls erleidet demnach durch ›i Verdünnungsmittel eine Vermehrung, welche nach der obi- ibenfolge derselben in immer rascherem Grade vorschreitet.

i Alkohol stellt sich die Veränderung als eine sehr schwach mte Curve dar, welche fast mit der geraden Linie überein-

Die Rechnung giebt die Formeln:

$$[\alpha]_D = 8.271 + 0.024216\, q - 0.000050648\, q^2$$

oder $[\alpha]_D = 8.409 + 0.018667\, q$

etztere das Mittel ist aus:

$= 8.343 + 0.019839\, q$. Abgcl. a. d. Mischungen I u. II

$8.525 + 0.017006\, q$ - - - II u. III

$8.358 + 0.019156\, q$ - - - I u. III

selbe liefert die in der Tabelle angegebenen berechneten für $[\alpha]$.

Holzgeist ist die Krümmung der Curve eine erhebliche, so Formel $[\alpha] = A + Bq$ nicht mehr angewandt werden kann. ı schliesst sich die aus den Lösungen I, III, V abgeleitete ıg:

$$[\alpha]_D = 8.418 + 0.062466\, q - 0.00034786\, q^2$$

bachtungen genügend an. Benutzt man zur Berechnung bloss innteren Mischungen, z. B. III, IV, V, so wird $A = 10^0.247$, ›its stark abweichend von dem richtigen Werth $8^0.306$.

Wasser liegen die drei ermittelten Punkte ziemlich in einer Linie. Es ergieht sich:

aus den Lösungen I u. II $[\alpha] = 7.689 + 0.20823\, q$

- - - II u. III $8.664 + 0.19203\, q$

- - - I u. III $7.917 + 0.20070\, q$

Mittel

$$[\alpha]_D = 8^0.090 + 0.20032\, q,$$

welche Formel die oben mitgetheilten Interpolationswerthe liefert. — Uebrigens wird bei den wässerigen Lösungen des weinsauren Aethyls die Genauigkeit der Versuche durch den Umstand benachtheiligt, dass eine allmälige Zersetzung des Esters stattfindet, in Folge deren die Drehung nach und nach abnimmt.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

Die spec. Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzlichen, sondern nur stetig fortschreitende Veränderungen. Ob dieselben in einer Vermehrung oder Verminderung bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsaures Aethyl bei der Vermischung mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine Zunahme, Nicotin und Campher (für welchen die Versuche folgen) stets eine Abnahme der specifischen Rotation. Auf ein und denselben activen Körper wirken aber wachsende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz ungleichem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkt der die Drehung der reinen Substanz berechnet, strahlenförmig auseinander gehen.

Aus dem Drehungsvermögen der Lösungen lässt sich dasjenige des reinen activen Körpers berechnen. Der Grad der Sicherheit, womit dies geschehen kann, ist bei jeder Substanz ein anderer und hängt von folgenden Umsänden ab: a) Von der Grösse der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz durch die in active Flüssigkeit erleidet. b) Von der Art, wie die Veränderungen bei wachsender Procentmenge an Lösungsmittel fortschreiten, d. h. ob sich dieselben durch eine grade Linie oder durch eine mehr oder minder stark gekrümmte Curve ausdrücken. c) Von der Concentration der angewandten Lösungen. Die obigen Versuche zeigen, dass in den Fällen wo die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar ist, die Constante A noch genau (d. h. bis auf wenige zehntel Grade) mit der wirklichen spec. Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die Lösungen mit ungefähr dem Verdünnungsgrade $q = 50$ beginnen. Ist dagegen die Benutzung der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ nöthig, so treten sofort Abweichungen von mehr als 1 Grad ein, sowie man Lösungen zu Grunde legt, weche weniger als etwa 80 pCt. an activer Substanz enthalten.

Hat ein activer Körper die Herstellung genügend concentrirter Lösungen gestattet, so erhält man für die Constante A immer den nämlichen Werth, gleichgültig, welche indifferente Flüssigkeit als Lösungsmittel gedient hatte. Berechnet man nun aus den Formeln die spec. Rotation in Bezug auf steigende Mengen inactiven Stoffes,

so werden die Zahlen immer weiter auseinandergehen, und ihr Maximum erreichen, wenn $q = 100$ gesetzt wird, also unendlich grosse Verdünnung eingetreten ist. Die Grösse der ganzen Veränderungen, welche die spec. Drehung der angewandten Körper durch den Einfluss der Lösungsmittel erleiden kann, ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Dieselbe enthält die Grenzwerthe für $q = 0$ und $q = 100$, sowie zugleich die Zusammenstellung der erstern Zahlen mit dem für die reine Substanz beobachteten spec. Rotationsvermögen.

	$[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$	$[\alpha]_D$ beim Maxim. der Verdünnung $q = 100$	Differenz
I. Linksdrehendes Terpentinöl.			
Direct beobachtet	37°.01	—	—
Berechnet a. d. Mischung. m. Alkohol .	36°.97	38°.79	1°.82
- - - - Benzol . .	36°.97	39°.79	7°.82
- - - - Essigsäure	36°.89	40°.72	3°.83
II. Rechtsdrehendes Terpentinöl.			
Direct beobachtet	14°.15	—	—
Berechnet aus d. Mischungen mit Alkohol	14°.17	15°.35	1°.18
III. Nicotin (linksdrehend).			
Direct beobachtet	161°.55	—	—
Berechn. a. den Mischungen mit Alkohol	160°.83	138°.59	22°.24
- - - - Wasser	161°.24	74°.13	87°.16
IV. Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend).			
Direct beobachtet	8°.31	—	—
Berechnet a. d. Mischungen m. Alkohol .	8°.27	10°.19	1°.92
- - - - Holzgeist .	8°.42	11°.19	2°.77
- - - - Wasser .	8°.09	28°.12	20°.03

Hieraus geht hervor, dass wenn man die spec. Rotationen verschiedener activer Körper unter einander vergleichen will, dies strenggenommen nur mit den Werthen geschehen kann, welche den reinen Substanzen zukommen, und dass die Vergleichungen um so unzuverlässiger werden, je verdünnter die Lösungen sind, auf welche sich die spec. Drehungen beziehen. Am ungeeignetsten hierzu sind die Werthe für $q = 100$.

In Folge der Löslichkeitsverhältnisse ist nun aber bei vielen activen Körpern die Berechnung ihrer ursprünglichen spec. Rotation sehr erschwert. Da die Natur der indifferenten Flüssigkeiten gleichgültig

ist, so wird man diejenigen zu wählen haben, welche die concentritesten Lösungen herzustellen gestatten, und mit Hülfe deren sich also eine möglichst ausgedehnte Drehungscurve bestimmen lässt. Beobachtungen mit Lösungen, welche nur wenige Procente an activen Stoff enthalten (wie sie vielfach ausgeführt worden sind), geben nur einige Punkte am äussersten Ende der Curven an, und gestatten gar keinen Schluss auf dass wirkliche Drehungsvermögen der Substanz.

Von diesen Gesichtspunkten aus werde ich in einer andern Abhandlung nochmals auf die specifische und moleculare Drehung der weinsauren Salze zurückkommen, über welche ich früher [1]) Versuche mitgetheilt hatte.

Aachen, 10. Juni 1876.

---

240. H. Landolt: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Camphers.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitznng von Hrn. Oppenheim.)

Auf Grund der in vorstehender Abhandlung gegebenen Entwickelungen habe ich versucht, für eine Anzahl fester, activer Substanzen die spec. Rotation, welche sie im reinen Zustande, d. h. ohne Beimischung einer Flüssigkeit zeigen müssen, aus dem Drehungsvermögen der Lösungen abzuleiten und theile hier vorläufig die mit gewöhnlichem rechtsdrehenden Campher erhaltenen Resultate mit.

Um die spec. Rotation eines festen Körpers zu bestimmen, ist es nöthig, zunächst mindestens drei Lösungen von verschiedener Concentration zu untersuchen. Stellt man dann die Abhängigkeit der gefundenen Werthe für $[\alpha]$ von dem Procentgehalt an Lösungsmittel q graphisch dar, so wird in dem Falle, wo die drei Punkte in einer geraden Linie liegen, also $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, die berechnete Constante A der Formel $[\alpha] = A + Bq$ die specifische Drehung der reinen Substanz angeben. Liegt der mittlere Punkt dagegen höher oder tiefer als die beiden andern, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen, um die Curve möglichst vollständig festzustellen, für welche dann eine derselben sich anschliessende Interpolationsformel (z. B. $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$) zu berechnen ist. Auch schon auf graphischem Wege, indem man die erhaltene gerade oder gekrümmte Linie bis zur Abscissenaxe $q = 0$ verlängert, wird sich mehr oder weniger annähernd der Werth für die spec. Rotation der reinen Substanz ergeben.

Dass die durch solche Extrapolationen gefundenen Zahlen in Folge des bedeutenden Einflusses der Beobachtungsfehler mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um grössere Sicherheit zu

[1]) Diese Berichte VI, 1073.

erhalten ist es erforderlich, die Untersuchungen mit mehreren Lösnngsmitteln auszuführen, welche möglichst starke Concentrationen herznstellen gestatten. Stimmen die erhaltenen Werthe für die Constanten A überein, so wird man dieselben als die wirkliche spec. Drehung der reinen Substanz ansehen dürfen, im andern Falle ist auf das ganze Vorhaben zu verzichten.

Der angewandte, durch Sublimation gereinigte Campher zeigte nach dem Schmelzen den Erstarrnngspunkt 175° und den Siedepunkt 204°. Als Lösungsmittel dienten eine Anzahl reiner Präparate, welche mir gerade zur Hand waren, nämlich Essigsäure, essigsaures Aethyl, monochloressigsaures Aethyl, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist nnd Alkohol. Die Beobachtungen wnrden mit allen den Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, welche in der vorhergehenden Abhandlung angedeutet sind.

Lösungsmittel	Lösung No.	In 100 Gewth. Lösung		Spec. Gewicht bei 20°	Ablenkg. für $l = 2.1979$ dm bei 20° $= \alpha$	$[\alpha]_D$
		Campher p	Lösungs-mittel q	d		
Essigsäure	I	65.2516	34.7481	0.98983	72°.117	50°.801
	II	39.7183	60.2817	1.01128	41°.652	47°.181
	III	15.8819	84.1181	1.03389	15°.887	44°.021
Essigäther	I	53.7260	46.2740	0.93269	58°.492	53°.109
	II	34.5489	65.4511	0.91987	36°.520	52°.283
	III	14.9221	85.0779	0.90686	15°.290	51°.408
Monochlor-essigäther	I	54.2184	45.7816	1.04206	65°.356	52°.631
	II	31.3990	68.6010	1.08670	38°.340	51°.123
	III	14.2332	85.7668	1.12243	17°.543	49°.961
Benzol	I	63.1250	36.8750	0.93067	63°.575	49°.236
	II	49.6359	50.3641	0.91920	47°.097	46°.966
	III	24.3169	75.6831	0.89910	20°.638	42°.948
Dimethylauilin	I	57.1519	42.8481	0.95997	59°.533	49°.370
	II	36.0428	63.9572	0.95914	35°.151	46°.263
	III	15.1028	84.8972	0.95813	13°.708	43°.101
Holzgeist	I	49.3866	50.6134	0.88093	46°.840	48°.996
	II	30.3154	69.6846	0.85318	26°.820	47°.179
	III	11.2590	88.7410	0.82700	9°.382	45°.844
Alkohol	I	54.7281	45.2719	0.88021	50°.634	47°.823
	II	49.8142	50.1858	0.87194	44°.806	46°.934
	III	30.1620	69.8380	0.84031	25°.013	44°.901
	IV	15.0920	84.9080	0.81752	11°.840	43°.661
	V	9.6883	90.3117	0.80943	7°.378	42°.806

Bei sämmtlichen Mischungen nimmt die spec. Drehung mit steigendem Gehalt an inactivem Bestandtheil q ab, je nach der Natur des Letztern aber in sehr verschiedenem Grade. Die graphische Darstellung ergiebt, dass diese Verminderungen sich fast genau durch grade Linien ausdrücken, wenn als Lösungsmittel Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol oder Dimethylanilin benutzt wird, es muss also bei diesen Substanzen die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar sein. Beim Holzgeist und Alkohol dagegen sind die Abweichungen von der graden Linie zu gross, und es wurde hier die Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ der Rechnung unterlegt. Die folgende Tabelle enthält: 1) die aus den verschiedenen Lösungen berechneten Werthe für die Constanten A und B; 2) die daraus im Mittel abgeleitete Interpolationsformel; 3) das mit Hülfe der letztern berechnete spec. Drehungsvermögen der angewandten Lösungen und 4) die Differenz desselben von den beobachteten Werthen.

Lösungsmittel	$[\alpha] = A - Bq$ berechn. aus Lösung	A	B	Mittel	Lösung	$[\alpha]$ berechn.	Diff. von d. Beobacht.
Essigsäure	I u. II	55.73	0.1418		I	50.72	−0.09
	II u. III	55.17	0.1326	$[\alpha] = 55.49 - 0.13729\, q$	II	47.22	+0.04
	I u. III	55.58	0.1373		III	43.95	−0.07
Essigäther	I u. II	55.11	0.04307		I	53.12	+0.01
	II u. III	55.21	0.04458	$[\alpha] = 55.15 - 0.04383\, q$	II	52.28	0.00
	I u. III	55.14	0.04384		III	51.41	0.00
Monochloressigäther	I u. II	55.65	0.06608		I	52.64	+0.01
	II u. III	55.77	0.06769	$[\alpha] = 55.70 - 0.06685\, q$	II	51.12	0.00
	I u. III	55.59	0.06677		III	49.97	+0.01
Benzol	I u. II	55.45	0.1683		I	49.19	−0.05
	II u. III	54.96	0.1587	$[\alpha] = 55.21 - 0.1630\, q$	II	47.00	+0.03
	I u. III	55.21	0.1620		III	42.87	−0.08
Dimethylanilin	I u. II	55.68	0.1472		I	49.40	+0.03
	II u. III	55.92	0.1510	$[\alpha] = 55.78 - 0.1491\, q$	II	46.25	−0.01
	I u. III	55.76	0.1491		III	43.13	+0.03
Holzgeist	I						
	II	$[\alpha] = 56.15 - 0.1749\, q + 0.0006617\, q^2$					
	III						
Alkohol	I				II	47.21	+0.28
	III	$[\alpha] = 54.38 - 0.1614\, q + 0.0003690\, q^2$			IV	43.33	−0.33
	V						

Vergleicht man nun die unter Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Werthe für die Constanten A miteinander, so ergiebt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen, die nach der Abscisse $q = 0$ hin 35 bis 50 pCt. betragen, als eine sehr nahe bezeichnet werden kann, und man darf daher das Mittel dieser Zahlen als die wirkliche spec. Drehung des reinen Camphers ansehen. Die vom Lösungsmittel abhängigen Constanten B schwanken dagegen sehr bedeutend. Wird aus den Formeln die spec. Rotation für die beiden Verdünnungsgrenzen $q = 0$ und $q = 100$ entnommen, so resultiren folgende Werthe, aus denen hervorgeht, bis zu welchem Grade die verschiedenen inactiven Flüssigkeiten das Drehungsvermögen des Camphers verändern können.

Lösungsmittel	$[\alpha]$ für $q = 0$ Reine Substanz	$[\alpha]$ für $q = 100$ Unendl. Verdünnung	Ganze Veränderung
Essigsäure	55°.5	41°.8	13°.7
Essigäther	55°.2	50°.8	4°.4
Monochloressigäther	55°.7	49°.0	6°.7
Benzol	55°.2	38°.9	16°.3
Dimethylanilin	55°.8	40°.9	14°.9
Holzgeist	56°.2	45°.3	10°.9
Alkohol	55°.4	41°.9	12°.5

Aus den für die reine Substanz erhaltenen Werthen ergiebt sich schliesslich im Mittel die ursprüngliche specifische Drehung des Camphers bei der Temperatur 20° zu

$$[\alpha]_D = 55^\circ.6 \mp 0^\circ.4$$

In derselben Weise wird bei andern festen, activen Körpern verfahren werden müssen, um ihr wirkliches spec. Drehungsvermögen kennen zu lernen.

Aachen, 10. Juni 1876.

241. Ernst Börnstein: Erwiderung an Hrn. Demole, betreffend die Darstellung des Aethylglycols.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aus Hrn. Demole's Antwort [1]) auf meine frühere Mittheilung [2]) über seine Darstellungsweise des Aethylenglycols habe ich ersehen können, weshalb mir die Ausführung derselben bisher nicht glücken wollte. Es lag zwar nicht an der unterlassenen Trocknung des Kaliumacetats — denn dass dieses vor der Reaction entwässert werden

[1]) Diese Ber. IX, 636.
[2]) Diese Ber. IX, 480.

musste, war mir eben so klar, wie Hrn. Demole selbst —, vielmehr daran, dass erst aus dieser Antwort sich unzweideutig ergab, welche Concentration der benutzte Alkohol haben müsse.

Hr. Demole giebt in seiner ersten Mittheilung[1]) allein an, derselbe solle das spec. Gewicht 0.83 haben, und spricht später nur von 80- oder 91 procentigem, ohne zu sagen, ob er Volum- oder Gewichtsprocente meint. Nun entspricht aber das spec. Gew. 0.83 genau 91 Volumprocenten, so dass man nothwendig zu der Annahme geführt werden musste, es seien Volumprocente gemeint. Dass Hr. Demole aber 91 Gewichtsprocente, d. h. das spec. Gew. 0.82 vorschreibt, sagt er erst jetzt und nun ist ersichtlich, weshalb ich bei meinen ersten Versuchen ein negatives Resultat erhielt. Eine jetzt mit Alkohol von 91 Gewichtsprocenten ausgeführte Wiederholung der Methode ergab auch Glycol in der von Hrn. Demole angegebenen Quantität, was ich hiedurch mit Vergnügen constatire.

Bonn, Universitätslaboratorium, den 10. Juni 1876.

---

242. Peter Townsend Austen: Ueber Dinitroparadibrombenzole und deren Derivate.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXIX.)

Die Trennung der drei Isomeren habe ich in einer früheren Abhandlung[2]) beschrieben. Die Rückstände von der Trennung der α- und β-Isomeren bestehen hauptsächlich aus β-Dinitroparadibrombenzol, welches das Hauptproduct der Nitrirung bildet. Diese Rückstände wurden gesammelt und nach mehreren Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt. Nach sechs Krystallisationen aus Letzterem blieb der Schmelzpunkt constant.

Betadinitroparadibrombenzol.

Aus einer Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich das β-Dinitrodibrombenzol in eigenthümlich gebogenen dicken zugespitzten weissen Nadeln aus. Es ist sehr löslich in den meisten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Essigäther[3]), Alkohol u. s. w. Es schmilzt bei 99—100°[4]) zu einer gelblichen Flüssigkeit.

---

[1]) Ann. d. Chem. 173, 117.

[2]) Diese Ber. IX, 621.

[3]) Es ist bemerkenswerth, dass beinahe alle Substanzen, welche sich in Eisessig lösen, auch in Essigäther löslich sind.

[4]) In meiner vorläufigen Notiz habe ich 120° angegeben. Die Substanz war nicht ganz frei von den isomeren Verbindungen. Die Trennung von den letzten Spuren der andern Isomeren ist überhaupt sehr schwierig. Auch ist die grösste

Die Formel

$$C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} Br^2 \\ (NO^2)^2 \end{matrix} \right.$$

entspricht folgenden Werthen:

	Theorie.	Versuch.
C	22.08	22.43
H	0.61	1.24

Die Verbindung ist etwas flüchtig. Einathmen der Dämpfe erzeugt eine intensive Entzündung der Schleimhäute. Eine alkoholische Lösung auf die Haut gebracht, verursacht Jucken, Schmerz, Entzündung und nachheriges Abschälen der Haut. Eine kleine Menge mit dem Auge in Berührung, erzeugt einen scharfen Schmerz, welcher mehrere Tage dauert. Auf die empfindlichere Haut des Gesichts gebracht, bewirkt sie einen Schmerz, welcher, nachdem er ein Maximum erreicht hat, plötzlich verschwindet.

Betadinitroparabromanilin.

Durch achtstündiges Erhitzen des Betadinitroparadibrombenzols mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in einer geschlossenen Röhre erhielt ich eine tief rothe Lösung, aus welcher beim Erkalten eine grosse Masse rother Schuppen anschoss. Die Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen und der resultirende gelbe Niederschlag in kochendem, Thierkohle enthaltenden absoluten Alkohol aufgelöst, filtrirt und der Ruhe überlassen. Die auf diese Weise erhaltene reine Substanz bildete orange-rothe Schuppen, welche bei 160° [1]) schmolzen.

Die Formel $C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} NH^2 \\ Br \\ (NO^2)^2 \end{matrix} \right.$ entspricht folgenden Werthen:

	Theorie.	Versuch. I.	II.
C	27.4	27.57	—
H	1.52	1.86	—
Br	30.53	—	30.85.

Die Substanz ist leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beinahe unlöslich in kochendem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff; sie wird nicht angegriffen von kochendem Amylnitrit,

Vorsicht nöthig bei der Bestimmung der Schmelzpunkte, denn die Substanz, welche mir einen Schmelzpunkt von 120° ergab, zeigte denselben unverändert selbst nach vier Krystallisationen aus Eisessig. Nach der ersten Krystallisation aus Alkohol erwies sie sich aber alsbald als ein Gemisch. In ähnlicher Weise habe ich kürzlich ein Körpergemisch unter den Händen gehabt, welches nach sieben Krystallisationen aus Eisessig genau den Schmelzpunkt 195° behielt, während zwei Krystallisationen aus Alkohol genügten, um zu zeigen, dass zwei Drittel des Gemisches aus einer bei 136° schmelzenden Substanz bestanden.

[1]) Es ist bemerkenswerth, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung (160°) beinahe dem des Alphadinitroparadibrombenzols (159°) gleich ist.

durch Einschliessen bei 100° wird sie sehr leicht zersetzt. Starkes alkoholisches Ammoniak ist bei 200° ohne Einwirknng daranf. Mit alkoholischem Kali gekocht, entwickelt sie Ammoniak scheinbar unter gleichzeitiger Afficirung der Nitiogruppen nnd allgemeiner Zersetzung.

Betadinitroparabromanilidobenzol.

Beim Uebergiessen des β-Dintroparadibrombenzols mit Anilin nahm die Masse eine hübsche rothe Farbe an. Beim Erhitzen trat eine sehr heftige Reaction ein und die Flüssigkeit kochte von selbst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Oel erstarrte allmählig. Die dunkelviolette Masse wurde mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und dann in kochendem, Thierkohle enthaltenden, absoluten Alkohol aufgelöst, filtrirt und der Krystallisation überlassen.

Die Substanz bildet prachtvolle roth-orangefarbige, feine, haarartige Nadeln, welche bei 120° schmelzen, und in heissem Alkohol und Eisessig löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C^6 H^2 \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ NO^2 \\ NH . C^6 H^5 \\ Br \end{array} \right.$$

	Theorie.	Versuch. I.	II.
C	42.60	42.64	—
H	2.33	2.67	—
Br	23.36	—	23.55

Betadinitroparabromdinitroanildobenzol.

Die vorhergehende Verbindung wurde in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure von +12° eingetragen. Sie löste sich ruhig auf unter schwacher Einwirkung nnd Verdnnkelung der Farbe. Die Lösnng wurde in kaltes Wasser eingegossen und das ausgeschiedene hellgelbe Pulver aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Die Substanz bildet kleine braun-gelbe Schuppen, welche bei 157.5° schmelzen.

Die Formel

$$C^6 H^2 \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ NO^2 \\ NH . C^6 H^4 . NO^2 \\ Br \end{array} \right.$$

verlangt 18.69 Br. Gefunden 18.80.

In kochendem Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, in Alkohol dagegen schwer löslich. Mit Natronlange erwärmt, geht sie sogleich

in Lösung mit tief blutrother Farbe, und nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung glänzender, rother und grüner dichroïtischer Nadeln. Diese Verbindung, worüber ich später berichten werde, halte ich vorläufig für ein Betadinitroparadinitroanilidophenolkali.

---

243. E. A. Grete: Xanthogensaures Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen und Aetzalkalien bei Gegenwart auch der Alkalicarbonate und Sulfoverbindungen.

(Eingegangen am 5. Juni, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

I.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs und der Alkalixanthogenate.

Bei den von Ph. Zöller und mir angestellten Versuchen über das Verhalten und die Wirksamkeit der Alkalixanthogenate im Boden (cfr. diese Ber. VIII, S. 802 und 955) war es natürlich von höchster Wichtigkeit, die Menge des sich entwickelnden Schwefelkohlenstoffs nach der Düngung eines Bodens mit Xanthogenat genau feststellen zu können. Eine leicht ausführbare, möglichst schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs glaube ich aus dem Verhaltem der Xanthogenate zu Kupferoxydsalzen herleiten zu können und will hier vorläufig die Hauptresultate der Untersuchung kurz anführen, während die zahlreichen Einzelheiten einer längeren Abhandlung vorbehalten bleiben müssen.

Da das Ziel einer raschen Bestimmungsmethode nur sein konnte, den Schwefelkohlenstoff vollständig in feste, leicht bestimmbare Form zu bringen, so lag es nahe, die Xanthogenate, in denen diese Forderung in hervorragender Weise erfüllt ist, für den vorliegenden Zweck einer genauen Prüfung zu unterziehen, zumal schon Vogel die Empfindlichkeit der Reaction zwischen Xanthogenat und Kupfersalzen zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase benutzt hatte.

Die Bestimmung des aus der zu untersuchenden Menge Schwefelkohlenstoff auf bekannte Art gebildeten Xanthogenates geschieht mittelst Titrirung mit einer $\frac{1}{50}$ Normallösung von Kupfervitriol, die also in 1 Cc. = 0.0012672 Cu enthält und 0.006404 Gr. Kaliumxanthogenat oder 0.00304 Schwefelkohlenstoff anzeigen würde.

Wenn auch diese grosse Verdünnung der äusserst empfindlichen Reaction wegen zulässig und bei sehr genauen Analysen, besonders gegen Ende der Operation nothwendig erscheint, wird man sich gewöhnlich mit einer $\frac{1}{20}$ Normallösung (1 Cc. = 0.003168 Cu) begnügen können.

Die Bereitung der nothwendig alkalischen Titerflüssigkeit ist hierbei von grösster Wichtigkeit. Man wägt für letztere Lösung 3.168 Gr. reinen Kupfervitriol ab, fügt zur wässrigen Lösung so viel Seignettesalz und kohlensaures Natron, bis der anfängliche Niederschlag wieder gelöst ist und verdünnt auf 1 Liter. Aetzalkalien-, sowie ammoniakhaltige Flüssigkeiten dürfen nicht zur Lösung der Titerflüssigkeit verwendet werden, da sie das Resultat mehr oder minder beeinträchtigen.

Der beim Titriren sich bildende Niederschlag von xanthogensaurem Kupfer setzt sich nach wiederholtem Schlagen sehr gut flockig ab und ermöglicht selbst in nicht ganz geklärter Flüssigkeit mit grosser Genauigkeit das Ende der Reaction durch Ausbleiben der Trübung nach weiterem Zusatz von einem Tropfen Kupferlösung zu erkennen.

Der von der Bildung des Xanthogenates bleibende, möglichst geringe Ueberschuss an Aetzkali muss aus oben angeführten Gründen durch etwas Weinsteinlösung oder besser durch Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron unschädlich gemacht werden.

Die Bestimmungen mit Kupferlösung, von der 1 Cc. 0.006336 Gr. Cu enthielt und demnach zwei Molekülen Schwefelkohlenstoff = 0.0152 Gr. CS_2 entsprach, lieferten folgende Resultate:

1) 0.217 Gr. CS_2 in Xanthogenat verwandelt brauchten 14.3 Cc. = 0.21736 Gr. CS_2.

2) 0.1225 Gr. CS_2 ebenso 8 Cc. = 0.1216 Gr. CS_2 gefunden.

3) 0.339 Gr. reines Xanthogenat brauchten 10.6 Cc. Kupferlösung; da 1 Cc. = 0.03202 Gr. xanthogensaures Kalium anzeigt, sind somit 0.339412 Gr. Xanthogenat gefunden.

4) Von einer $\frac{1}{20}$ Kupferlösung wurden für 0.2435 Gr. reines Xanthogenat 15.2 Cc. gebraucht = 0.243352 Gr. = 99.94 pCt. Xanthogenat.

II.

Bestimmung von Kupfer.

Umgekehrt lässt sich dieselbe Reaction zur quantitativen Bestimmung des Kupfers verwenden. Man löst die abgewogene Menge eines Kupfersalzes, fügt kohlensaures Natron und Seignettesalz bis zur Lösung hinzu und titrirt mit einer gekannten Xanthogenatflüssigkeit. Die Genauigkeit übersteigt hierbei bei Weitem die Grenze der Ammoniak- und Blutlaugensalzreaction auf Kupfer. Die Titerflüssigkeit mit genau nach dem Moleculargewicht abgewogenen Mengen Xanthogenat, entsprechend der $\frac{1}{20}$ Kupferlösung, herzustellen, hat nur den Vortheil, dieselben sogleich in angemessener Verdünnung zu haben, da die Xanthogenatlösung in Folge allmäliger Zersetzung an der Luft nicht auf dem Titer stehen bleibt, weshalb eine Controllbestimmung mit titrirter Kupferlösung von Zeit zu Zeit nöthig wird, was bei der Schnelligkeit der Operation ohne grosse Mühe geschehen kann. Eine

Aufbewahrung nach Art der titrirten Natronlösungen mit Ausschluss der Luft durch Wasserstoff wird zur Haltbarkeit bedeutend beitragen, worüber noch genauere Untersuchungen angestellt werden sollen.

Die Bestimmungen constatiren eine grosse Genauigkeit.

1) 0.954 Gr. Kupfervitriol brauchten 53 Cc. einer Xantogenatlösung, von der nach früheren Versuchen 1 Cc. 0.0046 Gr. Cu anzeigte, also = 0.2438 Gr. entsprechend 25.56 pCt. Cu, während die Rechnung 25.5 fordert.

2) Ebenso 0.2706 Gr. Kupfervitriol erforderten 25.6 Cc. einer Lösung, die 0,0027 Gr. Cu in 1 Cc. anzeigte = 0.06912 Gr. entsprechend 25.54 pCt. Cu.

Uebrigens giebt die Beobachtung, dass sich letztere Xanthogenatlösung täglich ungefähr um $\frac{1}{30}$ ihres Gehaltes an titrimetrischem Werthe verminderte, ein bequemes Mittel an die Hand, auch ohne häufige Controlle durch constante tägliche Correction den Titer festzustellen. Die Methode, die übrigens auf manche andere Metalle ausgedehnt werden kann, ist ohne Abänderung auch bei Gegenwart einiger fremden Metalle anwendbar, worüber ich später noch ausführlicher berichten werde.

III.

Bestimmung von Aetzalkalien.

Da zu gleicher Zeit ein Atom Kupfer aus dem Xanthogenate 2 Atome eines Aetzkalis frei macht, so lässt sich diese Methode auch zur Bestimmung der Aetzkalien und zwar in Gegenwart von Carbonaten und Sulfüren anwenden. Von der möglichst wasserfreien, in absolutem Alkohol gelösten Substanz bildet nur das Aetzkali auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff fast momentan Xanthogenat, während die Carbonate dazu lange Zeit bedürfen, also ausser Betracht kommen. Da es sich ähnlich, wie ebenfalls bekannt, mit Schwefelnatrium verhält, so würde man nach Abzug der durch titrirte Kupferlösung und Bleipapier als Endreaction bestimmten Menge von Schwefelnatrium nebst etwas Sulfocarbonat die Aetzalkalien unmittelbar berechnen können. Auf ebendieselben Verunreinigungen ist natürlich auch bei der Bestimmung von unreinem Schwefelkohlenstoff oder bei der Untersuchung von fertigen Xanthogenaten, die jetzt Handelsartikel geworden sind, Rücksicht zu nehmen.

26 Cc. einer alkoholischen Kalilösung, in denen nach der gewöhnlichen alkalimetrischen Methode bestimmt, 0.21666 Gr. K_2O enthalten waren, brauchten 34.4 Cc. Kupferlösung à 0.00628 Gr. K_2O anzeigend (6.336 Gr. Cu in 1500 Cc.), also = 0.216032 Gr. K_2O gefunden. Ebenso 50 Cc. mit 0.3085 Gr. K_2O erforderten 49 Cc. Kupferlösung à 0.00628 Gr. = 0.30772 Gr. K_2O gefunden.

Wien, Chem. Laborat. der k. k. Hochschule für Bodencultur.

244. Ed. Linnemann: Mittheilungen aus dem Prager Universitätslaboratorium.

(Eingegangen am 14. Juni.)

O. Voelker hat versucht, Propylglycol aus Propylenbromid nach dem Verfahren von Zeller und Hüfner[1]) durch Einwirkung von 20 Grm. $C_3H_6 . Br_2$, 14 Grm. Ka_2CO_3 und 100 Grm. H_2O darzustellen. Nach elfstündigem Erwärmen am Rückflusskühler hatte sich nur wenig CO_2 entwickelt, und die Hauptmenge des Bromids war unverändert. Wiederholte Versuche lehrten, dass „kein Propylglycol" entsteht, sondern nur kleine Mengen von Propylenbromid unter Bildung von Monobrompropylen zerlegt werden.

A. Bielohoubek hat in gleicher Weise Propylenchlorid auf wässrige Pottasche einwirken lassen. Auch hier hatte sich nach 82stündigem Erhitzen von 30 Grm. bei + 96° C. siedendem $C_3H_6 . Cl_2$. 300 Grm. Wasser und 36.4 Grm. Ka_2CO_3 „kein Propylglycol" gebildet. Wohl wird auch hier ein Theil des Chlorides unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, allein das hierbei Entstehende konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden. Alle zur Zeit gemachten Beobachtungen sprachen jedoch auch hier für die Bildung von Monochlorpropylen.

Die Haloidderivate des Propylens verhalten sich demnach gegen wässrige Lösungen von Ka_2CO_3 anders als die Abkömmlinge des Aethylens.

A. Bielohoubek hat bei diesem Anlasse die chlorreicheren Produkte der Einwirkung von Chlor auf Propylen untersucht. Durch fractionirte Destillation im Platinnetzaufsatze konnte aus den höher siedenden Antheilen eine bei 123 — 127° C. siedende Fraction erhalten werden, welche wie die Fractionen 153 — 155° C. und 155 — 157° C. die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$ besass. Die Fraction 153 — 155° C. und 155 — 157° C. dürfen wohl ohne Weiteres als Trichlorhydrin angesehen werden, die Fraction 123 — 127° C. dürfte mit dem bei 122° C. siedenden, von Friedel beobachteten Isomeren des Trichlorhydrins $CH_2Cl . CCl_2 . CH_3$ zusammenfallen. Die Bildung von Trichlorhydrin als Substitutionsprodukt des Propylenchlorids steht mit der von mir früher gemachten Beobachtung der Bildung von Trichlorhydrin bei Einwirkung von Chlor auf Isopropyljodür[2]), wobei zuerst offenbar Propylenchlorid entsteht, in Uebereinstimmung.

A. Bielohoubek hat durch Hydrogenisation von Methylpropylketon, (Sdp. 101 — 102° C., löslich in 24—30 Vol. Wasser, erhalten durch Destillation einer Mischung von essigsaurem und buttersaurem

[1]) J. p. Ch. Bd. II, No. 3, 4, 5, S. 229.
[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. CXXXVI, 37, 48.

Kalke) das „Methylpropylcarbinol" $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ von Friedel, Grimm und Saytzeff-Wagener dargestellt.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass dieses Keton, so wenig wie Aceton, in saurer Lösung nicht, ja selbst nicht einmal durch Natriumamalgam reducirt wird, gelang die Hydrogenisation des Methylpropylketons in überraschend günstiger Weise unter Anwendung von 2 pCt. Na haltendem Amalgam und ziemlich verdünnter Ketonlösungen bei Temperaturen von + 45 — 55° C. Die Umwandlung war bei anhaltend erneuerter Behandlung eine fast vollständige; so dass unter diesen Umständen, die von früheren Beobachtern angegebenen Uebelstände, vorwiegende Pinakonbildung und schlechte Ausbeute an Carbinol, in gelungener Weise umgangen werden.

Das durch Kalk entwässerte und durch fractionirte Destillation gereinigte Methylpropylcarbinol ist eine farblose, brennend schmeckende, nur schwach nach Fusel riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0.8239 bei 0° C. und 0.8102 bei + 20° C. (auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen), welche sich in 6 Vol. Wasser von mittlerer Lufttemperatur auflöst, und dessen Siedepunkt auf 760 Mm. Quecksilber Druck berechnet bei + 118.5 — 119.5° C. gefunden wurde. Die Analyse ergab: C = 68.14 pCt. und 68.04 pCt.; H = 13.96 pCt. und 13.74 pCt., die Formel $C_5H_{12}O$ verlangt C = 68.18 pCt. und H = 13.63 pCt. Der Alkohol gab die Jodoformreaction und lieferte bei Oxydation mittelst Chromsäure, Fettsäuren, welche, nach Liebig getrennt, Silbersalze ergaben, deren Silbergehalt annäherungsweise auf Essigsäure und Propionsäure passten.

Diesen Erfahrungen nach scheint das Methylpropylcarbinol aus Methylpropylketon mit dem Saytzeff-Wagner'schen identisch zu sein, von dem Wurtz'schen Amylalkohol aus Jodallyl und Zinkäthyl aber sich zu unterscheiden, da Wurtz seinen Alkohol ausdrücklich als „unlöslich in Wasser" bezeichnet.

F. Loidl hat die „Fumarsäure" durch 56stündiges Erhitzen mit wässriger Natronlauge auf 100° C. in „Aepfelsäure" übergeführt. Der Vorgang entspricht ganz der kürzlich von mir beobachteten Umwandlung von Acrylsäure in Hydracrylsäure und Aethylenmilchsäure. Zuerst entsteht hierbei offenbar ein „Trinatriummalat", welches alsdann mit Wasser Natronhydrat und Dinatriummalat liefert. Die erhaltene „Aepfelsäure" stellt einen farblosen, unsicher krystallinisch erstarrenden Syrup dar und ist optisch inactiv. Beim Kochen der kalt bereiteten neutralen Kalksalzlösung fällt das Kalksalz in Form mikroskopischer, sechsseitiger Tafeln als unlöslich aus. Dieses über Schwefelsäure getrocknete Kalksalz zeigt die Zusammensetzung des neutralen, wasserfreien, äpfelsauren Kalkes: $C_4H_4CaO_5$. Die Analyse ergab: C = 27.69 pCt. und 28.4 pCt.; H = 2.39 pCt. und 2.55 pCt., Ca =

23.20 pCt.; 23.14 pCt.; 23.19 pCt. Berechnet sind: C = 27.90 pCt.; H = 2.32 pCt.; Ca = 23.25 pCt.

Die so in beliebiger Menge leicht darstellbare „inactive Aepfelsäure“ soll einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden. Ein vergleichender Versuch mit Maleinsäure wird vorgenommen werden; Staconsäure und Oelsäure gaben bis jetzt kein günstiges Resultat.

Prag, den 8. Juni 1876.

---

245. Albert Atterberg: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 14. Juni.)

Ich habe früher (diese Ber. IX, 316) vier bei der Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin entstandene Chlornaphtaline näher beschrieben. Es ist mir jetzt gelungen, aus den über 305° siedenden Antheilen des Rohprodukts noch ein fünftes Chlorid zu isoliren und zwar ein zweites Trichlornaphtalin.

Dieser Theil des Rohproduktes, der in schön gelben Nadeln krystallisirte, aber durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte, wurde mit Zinn und Salzsäure gekocht, um die vorhandenen Nitroverbindungen in Amidoverbindungen überzuführen. Nur kleine Mengen davon lösten sich bei dieser Behandlung. Aus der Lösung konnte eine Amidoverbindung isolirt werden, die mit Eisenchlorid und Chromsäure die charakteristischen Reactionen des gewöhnlichen Naphtylamins gab und den Geruch desselben besass. Es war also in den gelben Krystallen unverändertes Nitronaphtalin vorhanden. Der Haupttheil des Rohproduktes löste sich aber nicht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, wurde jedoch dadurch ganz entfärbt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist es mir jetzt gelungen, daraus ziemlich grosse Mengen eines constant bei 90° schmelzenden Produktes zu isoliren, das sich bei der Analyse als ein Trichlornaphtalin erwies (gef. 51.70 pCt. C, 2.46 H, 46.94 Cl; ber. 51.84 C, 2.16 H, 46.00 Cl). Es bildete farblose, lange, weiche, glänzende Nadeln, die sich in heissem Alkohol leicht lösten und leicht nitrirt werden konnten. Wenn eine Lösung davon mit einer Lösung von Tetrachlornaphtalin (Schmelzp. 194°) heiss vermischt wird, so werden schöne Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen den Schmelzpunkten des Trichlor- und des Tetrachlornaphtalins liegen. Diese beiden Verbindungen können also als isomorph angesehen werden, daher die Schwierigkeit, sie durch Umkrystallisiren zu trennen.

Das von mir in dem früheren Aufsatz beschriebene Monochlornaphtalin ist, wie ich jetzt gefunden habe, meiner früheren Meinung entgegen mit dem nach anderen Methoden dargestellten flüssigen Monochlornaphtalin ganz identisch. Das Volumgewicht ist nämlich nach den Originalangaben überall 1.20 (nicht 1.50) gefunden. Uebrigens habe ich sowohl aus dem aus Naphtalin bereiteten als aus dem aus Nitronaphtalin dargestellten die beiden bis 106° und 180° schmelzenden Dinitroverbindungen dargestellt. Es sind demnach bisher nur zwei Monochlornaphtaline bekannt, ein flüssiges und ein festes, das letzte von Cleve (Bulletin d. l. Soc. Ch. XXV, 257 u. 258) zuerst dargestellt. Die Betrachtungen des Hrn. Wreden (diese Ber. IX, 590) über die Constitution des Naphtalins scheinen mir also auf keiner sicheren Grundlage zu ruhen.

Aus dem Monochlornaphtalin und dem neuen Dichlornaphtalin, das ich γ-Dichlornaphtalin nennen will, habe ich folgende Nitroverbindungen bereitet.

Mononitrochlornaphtalin, $C_{10}H_6\begin{cases}Cl\\NO_2\end{cases}$,

wird erhalten, wenn man Monochlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 unter Vermeiden aller Erwärmung behandelt. Nach einigen Tagen ist das Oel in eine halbfeste, rothe Masse umgewandelt, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol endlich hellgelbe, äusserst feine, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln erhalten werden, die den Schmelzpunkt 85° besitzen. Um die Stellung der in dieser Verbindung befindlichen Nitrogruppe zu untersuchen, habe ich dieselbe mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure längere Zeit behandelt und habe ich so nach Entfernung des Zinns ein Amin erhalten. das nicht durch Schwefelsäure gefällt wurde, aber die gewöhnlichen Reactionen des α-Naphtylamins gab. Das Mononitrochlornaphtalin ist daher eine α-α-Verbindung nach der Bezeichnung Liebermann's. Die Analyse davon gab 17.58 pCt. Chlor und 6.94 pCt. Stickstoff, ber. 17.11 und 6.75 pCt.

α-Dinitrochlornaphtalin, $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\2NO_2\end{cases}$,

entsteht neben der früheren Verbindung, wenn Monochlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 unter schwacher Erwärmung nitrirt wird; oder neben der folgenden Verbindung, wenn rauchende Säure angewandt wird, wobei starke Erhitzung von selbst eintritt. Im ersteren Falle werden die Produkte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt, worin die Dinitroverbindung etwas schwerer löslich ist. Sie krystallisirt in langen, gelben, weichen Nadeln, die in heissem Alkohol leichtlöslich sind und bei 106° schmelzen. Die Analyse ergab 14.80 pCt. Chlor und 11.63 pCt. Stickstoff, ber. 14.06 und 11.09 pCt.

β-Dinitrochlornaphtalin, $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\2NO_2\end{cases}$,

wird erhalten neben der α-Verbindung, wenn man Chlornaphtalin mit rauchender Säure nitrirt und die Flüssigkeit stark erbitzt wird. Je stärker die Erhitzung, je mebr von der β-Verbindung scheint zu entstehen. Sie lässt sich leicht reinigen, weil sie auch in siedendem Alkohol schwerlöslich ist. Aus Eisessig krystallisirt, bildet sie blassgelbe, spröde, kurze Nadeln, die bei 180° schmelzen. Die Analyse gab 14.11 pCt. Cl und 11.43 pCt. N, ber. 14.06 und 11.09.

Ich habe versucht, aus diesen beiden Verbindungen ein mit dem von Martius und Griess im Jahre 1865 dargestellten Oxynaphtachinon analoges Chlornaphtochinon darzustellen. Der Erfolg war aber ein negativer. Durch Zinn und Salzsäure wurden die beiden Nitroverbindungen in Amidoverbindungen übergeführt, wovon die β-Verbindnng ein hübsch krystallisirendes, schwerlösliches Zinndoppelsalz gab. Bei Behandlung aber nach den Vorschriften Graebe's (Ann. Chem. Pharm. 154, 303) wurde durch die Oxydation vermittelst Eisenchlorid nur ganz unlösliche, dunkelgefärbte Azoverbindungen erhalten, ähnlich denjenigen, die unter diesen Verhältnissen aus Amido- und Diamidonaphtalin entstehen. Kein krystallisirbarer, chinonartiger Körper war entstanden.

Nitro-γ-Dichlornaphtalin, $C_{10}H_5\begin{cases}Cl_2\\2NO_2\end{cases}$,

entsteht, wenn γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 nitrirt wird, am besten ohne Erhitzung. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Essigäther ist es vollends rein. In Alkohol ist die Verbindung schwerlöslich. Kurze, schwefelgelbe Prismen, die bei 142° schmelzen.

Es ist mir gelungen, die hier beschriebenen Nitroverbindungen wie auch die Dinitronaphtaline in entsprechende Chlornaphtaline überzuführen, und hoffe ich, binnen Kurzem darüber berichten zu können.

Upsala, im Juni 1876.

246. M. Hayduck: Substitutionsprodukte des Hydrocörulignons.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich, einige Versuche zum Abbau des Hydrocörulignons nach anderer als der früher von ihm[1]) eingeschlagenen Richtung vorzunehmen. Dieselben haben zwar das an-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 169, 221.

gestrebte Ziel nicht erreicht, dagegen zu einigen Substitutionsprodukten geführt, welche ich hier beschreiben will.

In irgend einer Weise Oxydationswirkungen veranlassende Reactionen lassen sich mit dem Hydrocörulignon nicht ausführen, da dasselbe sofort in Cörulignon übergebt, das ohne vollständige Zerstörung nicht weiter verändert wird. Es wurde desshalb als allgemeiner Ausgangspunkt das Diacetylhydrocörulignon gewählt.

Dicbloracetylhydrocörulignon: $C_{12} H_2 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OC_2 H_3 O)_2 \end{matrix} \right.$.

Die Reaction des Phosphorsuperchlorids auf das Acetylhydrocörulignon, welchem nach Liebermann's Untersuchungen die Formel $C_{12} H_4 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OC_2 H_3 O)_2 \end{matrix} \right.$ zukommt, wurde in der Hoffnung ausgeführt, die Acetoxylgruppen durch Chlor ersetzen und dann durch Resubstitution des Chlors durcb Wasserstoff weiter zu einem tetrahydroxylirten Dipbenyl gelangen zu können.

Trocknes Acetylhydrocörulignon wird mit dem gleicben Gewicht PCl_5 zusammengerieben und einige Minuten erhitzt. Dabei wird die Masse ohne beftigere Reaction flüssig, erstarrt aber beim Erkalten und wird nach dem Auswaschen aus heissem Alkobol umkrystallisirt. Die neue Verbindung besitzt die oben angegebene Zusammensetzung (gef. 52.06 pCt. C., 4.76 pCt. H., 15.37 und 15.36 pCt. Cl., ber. 52.28 pCt. C., 4.35 pCt. H. und 15.46 pCt. Cl.). Sie krystallisirt in kleinen aber gut ausgebildeten farblosen Prismen, die bei 172° schmelzen. Das Dichloracetylhydrocörnlignon ist dadurch entstanden, dass PCl_5 substituirend auf die ursprüngliche Acetylverbindung eingewirkt bat.

Dichlorhydrocörnlignon: $C_{12} H_2 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right.$.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali löst sich die Acetylverbindung anfangs vollständig auf, bald entsteht aber ein beim längeren Kochen immer reichlicher auftretender Niederschlag. Derselbe wird in Wasser gelöst; auf Säurezusatz fällt aus dieser Lösung ein weisser, gelatinöser Niederschlag, das Dichlorbydrocörnlignon. Es krystallisirt aus heissem Alkobol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in kleinen, farblosen starkglänzenden, rhombischen Tafeln, Schmelzp. 220°. (Gef. 18.74 pCt Cl, ber. 18.93 pCt.)

Dichlorhydrocörnlignon: $C_{12} H_2 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OK)_2 \end{matrix} \right.$.

Das Kalisalz ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich und scheidet sich daher in der obigen Reaction so gut wie vollständig ab. In Wasser löst es sich sehr leicbt und kryrtallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln, die bei 100° getrocknet, gaben 16.36 pCt. K, ber. 17.3 pCt.

Dichlorhydrocörulignonbarium: $C_{12} H_2 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ O_2 Ba \end{matrix} \right.$

fällt bei Zusatz von $BaCl_2$ zur Lösung des Kalisalzes als weisser, amorpher Niederschlag. Beim Erwärmen färbt er sich gelblich. Gef. 26.5 pCt. Ba, ber. 26.8 pCt.

Dibromacetylhydrocörnlignon: $C_{12} H_2 Br_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OC_2 H_3 O)_2 \end{matrix} \right.$.

Zn der warmen Lösung von Acethylhydrocörulignon in Eisessig wurde die berechnete Menge Brom hinzngefügt, die Verbindung durch Wasser gefällt, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. Gef. 29.33 pCt. Br, ber. 29.19 pCt.

Dibromhydrocörnlignon: $C_{12} H_2 Br_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right.$.

Es wird durch Kochen der vorigen Verbindung mit alkoholischem Kali dargestellt, hierbei scheidet sich das schwerlösliche Kalisalz grösstentheils aus. Dieses wird durch Salzsänre zersetzt und die Verbindung aus siedendem Alkohol oder Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet deutliche Prismen vom Schmelzpunkt 262°. Gef. 34.61 pCt. Br, ber. 34.48 pCt.

Tetrabromhydrocörulignon: $C_{12} Br_4 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right.$

wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Brom anwendet und diesen nebst einem Theil des Eisessigs fortkocht. Seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 217—218°. (Gef. 31.98 pCt. und 32.06 pCt. C; 2.58 und 2.47 pCt. H; 50.70 pCt. Br; ber. 30.87 pCt. C, 2.25 pCt. H und 51.44 pCt. Br.)

Die Substanz enthielt den Analysen zufolge wohl noch eine kleine Menge der bromärmeren Verbindung.

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetylhydrocörnlignon liefert eigenthümliche Substitutionsprodukte, welche noch näherer Untersuchung bedürfen.

Die im Obigen geschilderten Substitutionsprodukte bestätigen durchaus die Liebermann'sche Formel des Hydrocörulignons und die Derivate zeigen in den Salzen etc. den Charakter der Muttersubstanz. Nur der Uebergang aus dem Hydrochinon- in den Chinonzustand, welcher beim Hydrocörulignon so ungemein scharf ist, ist hier sehr wenig bemerkbar In der Substitution schliesst sich das Hydrocörnlignon, indem stets eine paare Zahl Wasserstoffatome substituirt wird, ganz den übrigen Diphenylderivaten an.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.

247. C. Loring Jackson: Vergleich der Ersetzbarkeit des Broms in den drei Brombenzylbromiden.

(Eingegangen am 16. Juni.)

In Gemeinschaft mit Herrn Woodbury Lowery[1]) habe ich bereits das Parabrombenzylbromid beschrieben und kurz die Bereitung der entsprechenden Ortho- und Metaverbindung erwähnt. In der vorliegenden Mittheilung gedenke ich der Gesellschaft eine vollständigere Beschreibung jedes dieser drei Körper vorzulegen, sowie einen Vergleich zwischen ihnen zu ziehen, welcher Resultate von grossem theoretischen Interesse zu versprechen scheint.

Parabrombenzylbromid $C_6H_4\overset{p}{Br}CH_2Br$.

Diese Substanz kann direct erhalten werden aus dem Gemisch von Para- und Ortho-Bromtoluol, welches durch Einwirkung des Broms auf Toluol in der Kälte entsteht, durch Einleiten der Dämpfe eines gleichen Gewichts Brom in das siedende Gemisch; die besten Resultate werden erhalten bei Anwendung von nicht mehr als 15 Gr. des Gemisches zu jeder Operation, und langsame Leitung des Processes. Beim Abkühlen krystallisirt ein Theil des Parabrombenzylbromids und eine weitere Quantität kann durch Destillation der Mutterlauge mit Wasserdampf erhalten werden, wobei die Orthoverbindung vor der Paraverbindung übergeht.

Die Substanz wird durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt, indess, um sie vollkommen weiss zu erhalten, ist eine Destillation mit Wasserdampf nothwendig.

Die Analyse ergab	C	33.94	statt	33.6
	H	2.56	statt	2.4.

Eigenschaften. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Orthobrombenzylbromid in grossen rhombischen Prismen, welche die Beschaffenheit sublimirten Salmiaks haben; er hat einen angenehmen aromatischen Geruch, greift Augen, Nase und Hals an. Schmelzpunkt 61°.

Mit Wasserdampf kann die Verbindung destillirt werden, sie sublimirt in Nadeln und brennt mit einer rauchenden grüngesäumten Flamme; sie ist wenig löslich in Wasser, woraus sie durch freiwillige Verdunstung in flachen Nadeln erhalten werden kann; wenig in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. Sie wird von einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure sehr energisch angegriffen, indem die Oxydation von Lichterscheinung begleitet ist; es entsteht auf diese Weise eine Säure vom Schmelzpunkt 239—240°; dies und

[1]) Diese Berichte VIII, 1672.

die Thatsache, dass die Substanz aus dem krystallisirten Bromtoluol vom Schmelzpunkt 18°.5 gebildet ist, beweist, dass das Brom sich in der Parastellung befindet.

Metabrombenzylbromid $C_6 H_4 \overset{m}{Br} CH_2 Br$

wurde dargestellt durch Einleiten eines äqnivalenten Gewichts Brom in Dampfform in 10 Gr. siedenden Metabromtoluols. Letzteres wurde bereitet durch Bromiren des Paraacettoluidins nacb der Methode von Wroblevsky[1]); wenn die Operation langsam genng durcbgeführt wird, so erstarrt das Oel beim Abkühlen mit Schnee; es wurde durch Auflösen in siedendem Alkohol und Abkühlen in einer verkorkten Flasche mit Schnee gereinigt; die Mutterlaugen wurden mit Schnee niedergescblagen. Die Ausbeute war ausserordentlich gering, aber besser als bei irgend einem anderen Process der Reinigung.

Die Analyse ergab	C	33.63	statt	33.6
	H	2.66	statt	2.4
	Br_2	63.96	statt	64.

Eigenschaften. Weisse Blätter oder blätterige Nadeln von angenehmem aromatiscben Geruch, der indess deutlicb verscbieden von dem der Paraverbindung ist; er greift Augen, Nase und Mund an. Schmelzpnnkt 41°. Die Substanz kann, obwohl scbwierig, mit Wasserdampf destillirt werden, sublimirt in Oeltropfen nnd brennt mit einer russenden, grüngesäumten Flamme; schwer löslich in Wasser, theilt ihm wenigstens ihren Geruch mit; ziemlich löslicb in kaltem, noch mehr in heissem Alkobol; leicht löslicb in Aetber, Scbwefelkohlenstoff und Eisessig.

Vielleicht die bemerkenswertheste Eigenschaft der Verbindnng ist die, dass sie, obwocl im trockenen Zustande verhältnissmässig nur wenig flüchtig, ausserordentlich leicht mit Aetberdampf, etwas weniger leicht mit Alkoholdampf übergeht, sie kann daher nicht aus einem dieser Lösungsmittel ohne grossen Verlust durcb Abdampfen krystallisirt werden. Sie wird nicht von einem Gemiscb von Kalinmbichromat und verdünnter Schwefelsäure angegriffen, aber der ans ihr gebildete Alkohol wird durch dies Gemiscb oxydirt nnd liefert eine in flachen Nadeln krystallisirende Säure, die bei 151° schmilzt. Hierdurch und durcb die Bildung ans Wroblevsky's Metabromtoluol ist die Metastellnng des Broms erwiesen.

Ortbobrombenzylbromid $C_6 H_4 \overset{o}{Br} CH_2 Br$.

Alle Versucbe, diese Snbstanz frei von der Paraverbindung zu erhalten aus dem flüssigen Ortbobromtoluol, welches durch Einwirkung des Broms auf Toluol in der Kälte entsteht, erwiesen sicb als er-

[1]) Ann. Chem. 168, p. 153.

folglos; sie wurde daher bereitet durch Umwandlung des nach Wroblevsky's[1]) Methode gereinigten Orthotoluidins in das Diazoperbromid, welches sodann mit absolutem Alkohol gekocht wurde. Die Ausbente bei diesem Process ist, wie schon Wroblevsky[2]) beobachtete, ausserordentlich gering, — das resultirende Orthobromtoluol wurde mit dem gleichen Gewicht Brom in Dampfform bei Siedehitze behandelt. Es wurde dahei beobachtet, dass das Orthobromtoluol den Bromdampf viel weniger leicht aufnahm, als das Meta- und Parabromtoluol. Das Product wurde mit Wasserdampf destillirt, indem die ersten gefärhten Portionen, welche sehr schnell öbergingen, zurückgegeben wurden, sodann im Vacuum getrocknet. In Folge des Umstands, dass die Snbstanz beim Fractioniren sich theilweise zersetzte, gelang es mir nicht, sie vollkommen rein zu erhalten.

Eine Brombestimmung ergab Br 63.50 statt 64.

Eigenschaften. Farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch; greift Augen, Nase und Mund sehr heftig an, ein Tropfen auf die Zunge gebracht, wirkt höchst schmerzvoll. Es erstarrt nicht bei — 15°. Beim Kochen verliert es Bromwasserstoffsäure, es lässt sich mit Wasserdampf destilliren nnd brennt mit russender grüngerändeter Flamme. Es scheint etwas löslich im Wasser zu sein, da es ihm seinen Geruch ertheilt; es mischt sich in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol, nicht aber mit verdünntem Alkohol, obwohl es etwas löslich darin ist. Mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig mischt es sich leicht. Durch ein Gemisch von Kalinmbichromat uud verdünnter Schwefelsäure wird esnicht an gegriffen.

Die Gründe, dem Brom die Orthostellung zuzuschreiben, sind, dass es sich vom Orthotolnidin ableitet und der aus ihm gebildete Alkohol durch Oxydation zerstört wird.

Um diese Ersetzharkeit des Broms in der Seitenkette bei diesen drei Substanzen zu vergleichen, wurden etwa 4 Grm. von jeder in einem kleinen Kolhen mit 2 Grm. Natrinmacetat und 20 CC. absolnten Alkohols gemischt und für den gleichzeitigen Zusatz des Acetats zu allen drei Flaschen Sorge getragen. Die Flaschen wurden sodann mit Rückflusskühlern versehen und gleichzeitig in ein grosses Wasserbad getancht. Sie wurden symmetrisch in dem Bade aufgesellt, letzteres zur Erhaltung einer durchaus gleichen Temperatur fortwährend umgerührt. Der Alkohol begann in allen drei Flaschen gleichzeitig zu sieden nnd bald nachher erschien anch das Bromnatrium gleichzeitig in allen dreien. Nach 29 Minuten wurden die Flaschen aus dem Bad entfernt, als beobachtet wurde, dass der Absatz von Bromnatrium, welcher auf dem Boden der Flasche mit der Paraver-

[1]) Ann. Chem. 168, p. 162.
[2]) Ann. Chem. 168, p. 171.

bindung sich gebildet hatte, die Flüssigkeit verhinderte, so lebhaft wie in den andern Flaschen zu kochen.

Nach dem Erkalten wurden die Flüssigkeiten filtrirt und die Flaschen und Filter mit 10 CC. absoluten Aethers ausgewaschen. Hierauf wurde das Bromnatrium in Wasser gelöst, von der organischen Beimengung durch Filtriren und Kochen befreit, mit Silbernitrat gefällt und gewogen. Es wurde gefunden, dass

4 Grm.	Parabrombenzylbromid	gaben	0.3927 Grm.	Br,
4 -	Metabrombenzylbromid	-	0.2884 -	Br,
4 -	Orthobrombenzylbromid	-	0.0907 -	Br.

Bei diesem Versuch sind folgende Fehler zu bemerken:

Ein Theil Bromnatrium wurde durch den absoluten Aether gelöst; beim Kochen der wässrigen Lösungen zur Trennung der Benzabenzylbromide möchte die Reaction zwischen ihnen und dem Natriumacetat sich fortgesetzt haben. Indess ist es nicht wahrscheinlich, dass dies der Fall war, da die Lösungen sehr verdünnt gehalten wurden.

Das Orthobrombenzylbromid war nicht absolut rein, da die Brombestimmung 63.50 statt 64 ergab, was auf die Gegenwart von 3 pCt. Orthobromtoluol deutet. Indess wurde darauf bei dem Versuch Rücksicht genommen, so dass 4.12 Gr. dieser Substanz als Aequivalent den 4 Gr. der anderen isomeren angenommen wurden. Endlich, als das gebildete Orthobrombenzylacetat in den Alkohol verwandelt und oxydirt wurde, wurde es mit grosser Heftigkeit zersetzt, aber eine Spur einer Säure vom Schmelzpunkt 180⁰ hatte sich gebildet. Der Betrag dieser Säure war so gering, dass die eine Hälfte der ganzen aus dem Alkohol erhaltenen Menge kaum zu einer Schmelzpunktsbestimmung ausreichte.

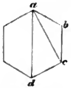
Da das Bromnatrium gleichzeitig in allen drei Flaschen erschien, so möchte es unnötbig erscheinen, auf Grund der Löslichkeit des Bromnatriums in absolutem Alkohol eine Correction anzubringen. Indess gedenke ich diesen Punkt sorgfältig durch den Versuch zu prüfen und hoffe auf diese Weise zu unserer Kenntniss der Reactionen von Salzen in Lösung beitragen zu können.

Wegen dieser scharf definirten Fehler wurde eine zweite Vergleichung unternommen; da ich indess nur 2 Grm. von jeder Substanz zu meiner Disposition hatte, so waren die Mengen des erhaltenen Bromsilbers zu gering, um genaue Resultate geben zu können. Allein sie bestätigten die Resultate der vorigen Vergleichung so nahezu, als es erwartet werden konnte.

Da es einige Zeit dauern wird, bevor ich Material zu einer neuen vergleichenden Bestimmung dieser Bromsubstitutionsprodukte beschaffen kann, so habe ich mich entschlossen, die Resultate der jetzigen zu veröffentlichen, in der Hoffnung, in nicht langer Zeit sie durch weitere Versuche zu bestätigen.

Endlich kann ich mich nicht enthalten, die Aufmerksamkeit auf eine höchst schlagende Coincidenz zu lenken. Die bei dem Vergleich resultirenden Gewichte Brom:

	o	m	p
	0.0907	0.2884	0.3927
stehen im Verhältniss	1	3.179	4.329
die Quadratwurzeln dieser Zahlen sind	1	1.783	2.081
	ab	ac	ad
die Distanzen in einem regulären Hexagon sind	1	1.732	2.000



Die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen giebt den Hypothesen einiges Gewicht, dass die Differenz in der Ersetzbarkeit von den verschiedenen Entfernungen zwischen den zwei Bromatomen herrührt, und dass diese Wirkung mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

Ich ziehe es indess vor, alle theoretischen Betrachtungen zurückzuhalten, bis ich wirklich die Genauigkeit dieser Zahlen bestätigt habe, nicht nur durch Vergleich der Bromverbindungen unter variirenden Bedingungen, sondern auch durch ähnliche Vergleiche anderer isomerer Benzylsubstitutionsderivate.

Ich bin gegenwärtig mit einem andern Theil dieser Untersuchung beschäftigt, mit dem Vergleich von Parabenzylverbindungen, in denen das substituirende Radical verschieden ist, und hoffe bald im Stande zu sein, die Resultate der Gesellschaft vorlegen zu können.

Harvard University, United States America, 4. May 1876.

---

248. Chichester A. Bell: Ueber ein Aethyl-Derivat des Pyrrols.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 16. Juni.)

In der Hoffnung zu Aethyl-Derivaten des Pyrrols zu gelangen, habe ich mich entschlossen, die schleimsauren Salze der drei Aethylbasen der trocknen Destillation zu unterwerfen. Voraussichtlich würden solche Körper sich beständiger wie Pyrrol zeigen und als Ausgangspunkte zur Darstellung einer ganzen Reihe anderer interessanten

Derivate dienen. Bekanntlich ist ein Versuch in dieser Richtung schon von Köttnitz[1]) beschrieben. Derselbe hat bei der trocknen Destillation von Phenylmucamid ein Phenylpyrrol erhalten, $N(C_4H_4)(C_6H_5)$. Nach Lubavin[2]) entsteht auch ein Aethylpyrrol $N(C_4H_4)(C_2H_5)$ wenn man das Produkt der Einwirkung von Kalium auf Pyrrol mit Jodäthyl behandelt. Das Resultat ist eine farblose Flüssigkeit, welche zwischen 155—175° C. siedet.

Obgleich meine Versuche kaum mehr als begonnen sind, so glaube ich mich berechtigt, hinsichtlich der schlechten mir zu Gebote stehenden Mittel zur Ausführung derselben, folgendes mitzutheilen, um mir ein Recht auf dieses Arbeitsfeld zu sichern.

Bringt man eine Aethylaminlösung mit Schleimsäure zusammen, so löst sich Letztere unter bedeutender Wärmeentwickelung rasch auf. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das neutrale schleimsaure Aethylamin in schiefen, rhombischen Prismen aus, welche eine grosse Aehnlichkeit mit denjenigen der Ammoniakverbindung besitzen, sich aber davon durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheiden. Ihre Formel $C_8H_{10}O_8, (C_2H_5 \,.\, H_2N)_2$, wurde durch Analyse festgestellt.

Das so gewonnene und durch Umkrystallisirung gereinigte Salz wurde in einer Glasretorte im Paraffinbade erhitzt. Es trat schon bei 130° C. Zersetzung ein. Es entwickelte sich CO_2, während sich in der Vorlage eine grosse Menge einer sich in zwei Schichten trennenden Flüssigkeit ansammelte. Kurz, die Zersetzung verlief gerade so wie bei der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniaks, nur schien sie bei weit niedriger Temperatur statt zu finden. Ein in die geschmolzene Masse eingesenktes Thermometer zeigte während der Destillation ungefähr 160° C., gegen Ende ist die Temperatur bis 180° C. gestiegen, bei welcher Temperatur nur schmierige Produkte von noch nicht ermittelter Zusammensetzung zurückblieben. Die Bildung eines krystallinischen, dem Carbopyrrolamid analogen Körpers wurde nicht beobachtet. Die untere Schicht erwies sich als eine Lösung von kohlensaurem Aethylamin. Die obere Schicht zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wieder mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, bestand fast gänzlich aus einer bei gerade 131° C. siedenden Flüssigkeit, welche den Geruch und andere äusseren Eigenschaften des Pyrrols besass. Sie war in Wasser fast unlöslich, dagegen mit Alkohol und Aether mischbar. Das spec. Gewicht, bei 16° bestimmt, wurde als 0.8881 gefunden. Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen.

[1]) Köttnitz, J. pr. Chem. [2] VI, 186.
[2]) Lubavin, Zeitschr. f. Chem. [2] V, 399.

		Versuch.		Berechnet für $C_4H_4(C_2H_5)N$.
	I.	II.	III.	
C	75.92	—	—	75.79
H	9.71	—	—	9.47
N		14.58	14.69	14.83

Bemerkenswerth ist es, dass der Siedepunkt wenig abweicht von dem des gewöhnlichen Pyrrols. (Pyrrol siedet bei 133° C., spec. Gew. 1.077.)

Das Aethylpyrrol scheint unter gewissen Umständen Verbindungen mit Brom einzugehen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Es ist meine Absicht, den Einfluss der Wärme auch auf andere Aminsalze der Schleimsäure zu studiren, und ich hoffe bald der Gesellschaft weiteres mittheilen zu können. Ein vorläufiger Versuch macht die Bildung eines Diäthylpyrrols aus schleimsaurem Diäthylammonium wahrscheinlich.

Steevens' Hospital Laboratory, Dublin.

---

249. Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoto: Ueber Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure (Monomethylprotocatechusäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXC; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Mai von Hrn. Tiemann.)

Das häufige Vorkommen von Gliedern der Protocatechusäurereihe unter natürlichen und technischen Producten (Vanillin, Eugenol, Kreosol, Methylkreosol etc.) hat uns veranlasst, die nächsten Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure, sowie der beiden Monomethylprotocatechusäuren etwas eingehender zu studiren und erlauben wir uns, der Gesellschaft im Folgenden die bei unserer Untersuchung bislang erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Dimethylprotocatechusäure.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwandte Dimethylprotocatechusäure ist durch Oxydation aus Methyleugenol dargestellt worden.

Um dabei eine gute Ausbeute zu erhalten, verfährt man zweckmässig wie folgt:

1 Theil Methyleugenol wird mit 10—15 Theilen Wasser von 80—90° zu einer Emulsion geschüttelt. In diese lässt man mittelst eines Hebels, dessen einen Schenkel man durch Einschaltung eines flexiblen Rohres beweglich gemacht hat, unter fortwährendem Umschütteln eine Lösung von 3½ Theilen Kaliumpermanganat in 20—30 Theilen Wasser von 80—90° fliessen. Die Chamäleonlösung entfärbt

sich anfangs sofort, später langsamer. Nachdem das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, filtrirt man und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Aus der concentrirten Lösung fällt Salzsäure die gebildete Dimethylprotocatechusäure als eine krystallinische Masse. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und erhält sie so in weissen, bei 174—175° (uncorr.) schmelzenden Nadeln.

Nitrodimethylprotocatechusäure.

$$C_9H_9NO_6 = C_6H_2(NO_2)\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COOH \end{cases}$$

Behandelt man die soeben beschriebene Dimethylprotocatechusäure mit Salpetersäure, so wird eine nitrirte Säure neben indifferenten, in Ammoniak unlöslichen Nitroproducten gebildet, in gleicher Weise wie bei der Nitrirung der Anissäure neben Nitroanissäure auch nitrirte Anisole[1]) entstehen. Von den indifferenten Verbindungen erhält man eine desto grössere Menge, je concentrirter die angewandte Salpetersäure ist und je länger die Einwirkung derselben stattfindet. Die Darstellung von Nitrodimethylprotocatechusäure geschieht am besten nach folgendem Verfahren:

Reine bei 100° getrocknete Dimethylprotocatechusäure wird in einem Kolben mit überschüssiger Salpetersäure von 1.25 Vol. Gew. übergossen und damit auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis die erste heftige Einwirkung vorübergegangen ist. Setzt man nun Wasser hinzu, so scheiden sich die Nitroproducte als gelbe, flockige Masse aus, oft aber nur langsam und nahezu vollständig erst nach längerem Stehen. Man wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, um anhaftende Salpetersäure möglichst zu entfernen und digerirt die Masse danach bei gewöhnlicher Temperatur mit wässrigem Ammoniak. Die gebildete Nitrosäure wird als Ammoniaksalz gelöst, während die indifferenten Körper ungelöst zurückbleiben. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure Mononitrodimethylprotocatechusäure, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sofort in völlig reinem Zustande gewonnen wird.

Versuche, die Mononitrosäure höher zu nitriren, blieben resultatlos; es spaltete sich dabei stets Kohlensäure ab und es entstanden die bereits erwähnten indifferenten Nitroproducte.

Die Elementaranalyse der vollständig getrockneten Nitrodimethylprotocatechusäure führte zu folgenden Zahlen:

---

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. CLXIII, 7.

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_9	108	47.58	47.43	—
H_9	9	3.96	4.12	—
N	14	6.17	—	6.27
O_6	96	42.29	—	—
	227	100.00		

Die Substanz krystallisirt in gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind. Die lufttrockene Verbindung enthält Krystallwasser, welches bei 100° langsam, aber vollständig ausgetrieben wird; die tiefgelbe Farbe derselben geht dabei in eine blassgelbe über. Eine durch längeres Trocknen der Substanz bei 100° ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab das folgende Resultat:

	Theorie.	Versuch.
$\frac{1}{2} H_2O$	3.81	3.49

Die Zusammensetzung der Nitrodimethylprotocatechusäure im lufttrocknen Zustande wird daher durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$C_9 H_9 NO_6 + \tfrac{1}{2} aq.$$

Mononitrodimethylbrenzcatechin.

$$C_8 H_9 NO_4 = C_6 H_3 (NO_2) \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3. \end{cases}$$

Die bei der Darstellung der Nitrodimethylprotocatechusäure als Nebenproducte sich bildenden indifferenten Verbindungen bestehen aus verschiedenen Nitroderivaten des Dimethylbrenzcatechins. Wenn man zur Nitrirung der Dimethylprotocatechusäure, wie angegeben, eine Salpetersäure von 1.25 Vol. Gewicht anwendet, so entsteht neben Nitrodimethylprotocatechusäure fast ausschliesslich Mononitrodimethylbrenzcatechin. Um letzteres zu gewinnen, wird das durch Digeriren mit wässrigem Ammoniak von der vorhandenen Nitrosäure befreite Nitroproduct mit kaltem Wasser gewaschen, bis das anhaftende Ammoniak entfernt ist, und danach wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es gelingt so, wenn auch nur schwierig, den Körper von geringen Mengen gleichzeitig gebildeten Dinitrodimethylbrenzcatechins zu trennen. Das von uns erhaltene Mononitrodimethylbrenzcatechin, welches man nach den damit angestellten Elementaranalysen als reine Verbindung ansprechen darf, krystallisirt in schönen gelben, constant bei 95—96° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Bei den Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in der obigen Substanz wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_8	96	52.45	52.45	52.57	—
H_9	9	4.92	5.04	5.12	—
N	14	7.65	—	—	7.48
O_4	64	34.98	—	—	—
	183	100.00			

Trinitrodimethylbrenzcatechin.

$$C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3. \end{cases}$$

Erhitzt man Mononitrodimethylbrenzcatechin mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemische aus concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, so werden zwei weitere Wasserstoffatome in demselben gegen Nitrogruppen ausgetauscht, und es entsteht Trinitrodimethylbrenzcatechin. Weiter lässt sich jedoch die Nitrirung nach den von uns angestellten Versuchen nicht treiben, das letzte Wasserstoffatom des Benzoikerns bleibt selbst bei lange andauernder Einwirkung der Salpetersäure unersetzt. Das Trinitrodimethylbrenzcatechin ist eine gegen Säuren sehr beständige Verbindung und wird aus der Lösung in concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure durch Wasser als weisse Masse gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen glänzenden Prismen, welche bei 144—145° (uncorr.) schmelzen und in Wasser unlöslich, dagegen in heissem Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Die mit dem Trinitrodimethylbrenzcatechin angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.	
C_8	96	35.16	35.35	—
H_7	7	2.56	2.61	—
N_3	42	15.39	—	15.42
O_8	128	46.89	—	—
	273	100.00.		

Wenn man eine alkoholische Lösung von Trinitrodimethylbrenzcatechin mit alkoholischem Ammoniak versetzt und kurze Zeit erhitzt, so scheidet sich eine rothe krystallisirte Verbindung aus, welche durch Unlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln ausgezeichnet ist. Wir werden über diese Substanz, welche voraussichtlich ein Trinitrophenylendiamin ist, in einer späteren Mittheilung berichten.

Bei Einwirkung einer Salpetersäure von 1.3 — 1.35 Vol. Gew. geht Mononitrodimethylbrenzcatechin in Dinitrodimethylbrenzcatechin über; es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, die letztere Verbindung vollständig zu isoliren. Die höheren Nitrosubstitutionsproducte des Dimethylbrenzcatechins unterscheiden sich von den niederen durch eine geringere Löslichkeit in verdünntem Alkohol; dieses Verhalten ermöglicht die Reindarstellung der einfach nitrirten Verbindung.

Die Nitrodimethylprotocatechusäure ist eine einbasische Säure und bildet wohlcharakterisirte Salze und Aether.

Nitrodimethylprotocatechusaures Ammonium

$$C_9H_8(H_4N)NO_6.$$

Das Ammoniaksalz erhält man durch Auflösen der Säure in heissem, concentrirtem alkoholischen Ammoniak, am leichtesten, wenn man diese Operation in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° ausführt. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in prachtvoll blassgelben Nadeln aus, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Das Ammoniaksalz verliert schon bei 100° theilweise sein Ammoniak und freie Säure wird dem entsprechend zurückgebildet; es ist daher unmöglich, das Salz durch Abdampfen einer Lösung der Nitrodimethylprotocatechusäure in wässrigem Ammoniak darzustellen.

Wir hatten ursprünglich beabsichtigt, aus einer Dinitrodimethylprotocatechusäure durch Behandlung mit Ammoniak eine der Chrysanissäure analog zusammengesetzte dinitrirte, diamidirte Benzoësäure darzustellen. Es ist uns jedoch, wie schon bemerkt, nicht gelungen, eine dinitrirte Dimethylprotocatechusäure zu erhalten, und bei Versuchen, in der Mononitrodimethylprotocatechusäure einen gleichen Austausch der Methoxylgruppen gegen Ammoniakreste zu bewirken, haben wir bis jetzt ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Bei der Digestion von nitrodimethylprotocatechusaurem Ammoniak mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak unter Druck und bei höherer Temperatur (200°) bilden sich allerdings basische Verbindungen, welche wir jedoch noch nicht in völlig reinem Zustande haben gewinnen können.

Nitrodimethylprotocatechusaures Silber $C_9 H_8 Ag NO_6$.

Dieses Salz scheidet sich als blassgelber Niederschlag aus, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von nitrodimethylprotocatechusaurem Ammoniak mit Silbernitrat versetzt. Das Salz ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen, grossen, blassgelben Nadeln. Die Verbindung ist sehr beständig und schwärzt sich am Licht nicht. Eine Bestimmung des Silbers in derselben ergab das folgende Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	32.33	32.20

Nitrodimethylprotocatechusaurer Aethyläther.
$C_9 H_8 (C_2 H_5) NO_6$.

Zur Darstellung dieser Verbindung sättigt man eine Lösung von Nitrodimethylprotocatechusäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas, destillirt darauf den grössten Theil des überschüssigen Alkohols ab und fügt schliesslich Wasser hinzu, wodurch der gebildete Aether zunächst als gelbes Oel ausgeschieden wird. Dasselbe erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz perlmutterglänzende, bei 99—100° (uncorr.) schmelzende, platte Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

Die Elementaranalyse der reinen Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{11}	132	51.77	51.70	—
H_{13}	13	5.09	5.31	—
N	14	5.49	—	5.52
O_6	96	37.65	—	—
	255	100.00		

Die obige Substanz lässt sich auch durch Nitriren des im Folgenden beschriebenen dimethylprotocatechusauren Aethyläthers gewinnen; in diesem Falle treten aber als Nebenproducte stets nitrirte Dimethylbrenzcatechine auf, von denen die Verbindung nur äusserst schwierig zu trennen ist. Letztere werden ausschliesslich gebildet, wenn man sehr starke Salpetersäure anwendet und dieselbe längere Zeit einwirken lässt; ein dinitrirter dimethylprotocatechusaurer Aethyläther konnte daher nicht erhalten werden.

Dimethylprotocatechusaurer Aethyläther. $C_9H_9(C_2H_5)O_4$.

Diese Verbindung wird in analoger Weise wie der nitrodimethylprotocatechusaure Aethyläther, d. i. durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Dimethylprotocatechusäure mit Salzsäuregas, Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und Ausfällen mit Wasser erhalten.

Der ausgeschiedene ölige Körper wird nach dem Trocknen destillirt; das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse. Dieselbe wird mit stark verdünntem Alkohol gewaschen und darauf aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

Der so dargestellte dimethylprotocatechusaure Aethyläther bildet farblose, in Aether und Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 43—44° liegt, und welche bei 295 bis 296° (uncorr.) unzersetzt sieden.

Eine von der Substanz gemachte Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{11}	132	62.85	62.80
H_{14}	14	6.67	6.88
O_4	64	30.48	—
	210	100.00	

Amidodimethylprotocatechusäure-Chlorhydrat-Zinnchlorür.

$$C_6H_2(NH_2)\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOH\end{cases}, HCl + SnCl_2.$$

Behandelt man eine Lösung von Nitrodimethylprotocatechusäure in heissem Wasser mit Zinn und Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend braungelb, wird aber nach einiger Zeit wieder vollständig farblos. Wenn man nun von dem unangegriffenen Zinn abfiltrirt und das Filtrat auf ein geringes Volum eindampft, so scheiden sich beim Erkalten gelbgefärbte Krystalltafeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser frei von anhaftendem Zinnchlorür und vollständig farblos erhalten werden. Die so dargestellte

Verbindung ist das Zinnchlorürdoppelsalz der chlorwasserstoffsauren Amidodimethylprotocatechusäure.

Die Bestimmungen des Chlors und Zinns in der reinen Substanz ergaben die folgenden Resultate:

	Berechnet.	Gefunden
Cl	25.20	25.02
Sn	27.93	28.10

Durch Zersetzen des in stark verdünnter Säure gelösten Zinnchlorürdoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung der Chlowasserstoffsäure-Verbindung der Amidodimethylprotocatechusäure. Die Verbindung ist jedoch ungemein unbeständig; die Flüssigkeit färbt sich selbst bei vorsichtigstem Eindampfen zuerst grün, dann blau und endlich tief dunkel violett, und die zuletzt anschiessenden Krystallnadeln des Dimethylprotocatechusäurechlorhydrats konnten von den beigemengten, färbenden Zersetzungsproducten bis jetzt nicht getrennt werden.

Versuche, die freie Amidodimethylprotocatechusäure aus der wässrigen Lösung ihres chlorwasserstoffsauren Salzes durch essigsaures Natrium in reinem Zustande abzuscheiden, blieben, da die freie Säure noch weit leichter zersetzbar ist als ihre Chlorwasserstoffsäure-Verbindung, ebenfalls resultatlos.

Nitroacetvanillinsäure.

$$C_{10}H_9NO_7 = C_6H_2(NO_2)\begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_3O \\ COOH \end{cases}$$

Die Vanillinsäure, eine Monomethylprotocatechusäure, lässt sich nicht direct nitriren. Bei Einwirkung von starker Salpetersäure wird dieselbe zersetzt und bis zu Oxalsäure oxydirt. Die Nitrirung gelingt jedoch, wenn man an Stelle der Vanillinsäure Acetvanillinsäure anwendet. Uebergiesst man die letztere in einem Kolben mit wenig rauchender Salpetersäure, so erfolgt sofort eine heftige Einwirkung, welche man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mässigen muss, um eine zuweitgehende Zersetzung zu verhüten. Nachdem die Entwickelung rother Dämpfe aufgehört hat, fügt man zu der gut gekühlten Flüssigkeit tropfenweise noch etwas rauchende Salpetersäure. Sobald dieselbe unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr einwirkt, d. h. keine erneute Gasentwickelung hervorruft, giesst man den Inhalt des Kolbens in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser. Bei längerem Stehen, rascher bei Umrühren mit einem Glasstabe, scheidet sich das Nitroproduct theilweise in Gestalt krystallinischer Flocken, theilweise als gelbe, klebrige Masse, welche nach kurzer Zeit vollständig erstarrt, ab. Die Ausscheidung geht schneller von Statten und erfolgt vollständiger, wenn man den grösseren Theil der vorhan-

denen freien Salpetersäure durch Natriumcarbonat neutralisirt. Die rohe Nitroacetvanillinsäure wird durch Waschen mit Wasser von anhaftender Salpetersäure befreit und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Die mit der reinen Verbindung angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{10}	120	47.06	47.10	—
H_9	9	3.53	3.56	—
N	14	5.49	—	5.70
O_7	112	43.92	—	—
	255	100.00		

Die Nitroacetvanillinsäure krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 181—182° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Sie löst sich nicht in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol entwickelt sich ein deutlicher Essigäthergeruch, ein Beweis von der noch vorhandenen Acetylgruppe.

Nitrovanillinsäure.

$$C_8H_7NO_6 = C_6H_2(NO_2)\begin{cases} OCH_3 \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

Nitroacetvanillinsäure wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge leicht zu nitrovanillinsaurem und essigsaurem Natrium zersetzt. Aus der durch Eindampfen concentrirten und vollständig erkalteten Flüssigkeit wird die Nitrovanillinsäure durch verdünnte Schwefelsäure als weisse, krystallinische Masse gefällt. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Sie bildet in völlig reinem Zustande weisse, glänzende, specifisch schwere Nadeln und fängt bei 210° an, sich zu zersetzen, ohne jedoch bei dieser Temperatur schon zu schmelzen. Die Säure ist schwer löslich selbst in heissem Wasser, aber einmal gelöst, scheidet sie sich erst nach längerer Zeit und zunächst stets als Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich.

Die Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in derselben führten zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_8	96	45.07	45.20	—
H_7	7	3.28	3.41	—
N	14	6.57	—	6.74
O_6	96	45.08	—	—
	213	100.00.		

In wässrigem Ammoniak löst sich die Nitrovanillinsäure mit gelber Farbe auf; allein beim Verdampfen dieser Lösung wird nicht das reine Ammoniaksalz, sondern dieses gemengt mit freier Säure erhalten. Neutralisirt man aber die Nitrovanillinsäure mit Natriumhydrat und dampft genügend ein, so scheidet sich das Natriumsalz derselben beim Erkalten in schönen gelben Nadeln aus.

---

250. A. Oppenheim: Bemerkungen über Hrn. Böttinger's Oxyuvitinsäuren.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Hr. Böttinger hat in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 805 ff.) die Ueberführung der Uvitinsäure in zwei Oxyuvitinsäuren mitgetheilt, von denen die eine identisch mit der von Hrn. Pfaff und mir beschriebenen Oxyuvitinsäure sein soll.

Diese Ansicht geht von der Voraussetzung aus, dass die letztere ein Derivat der gewöhnlichen Uvitinsäure sein könne, während mein Mitarbeiter und ich das Gegentheil behauptet und, wie ich glaube, auch mit Sicherheit bewiesen haben. In der Uvitinsäure wird, da sie aus dem Mesitylen gewonnen werden kann, die Stellung der drei Seitenketten als 1 : 3 : 5 angenommen. In unserer Oxyuvitinsäure dagegen wird die Stellung 1 : 3 von den Gruppen OH und CH_3 occupirt. Denn, dass das aus ihr gewonnene Kresol nur Metakresol ist, geht unzweifelhaft aus den characteristischen Schmelzpunkten namentlich der aus ihr gewonnenen Aethyloxybenzoësäure und Oxybenzoësäure, sowie aus dem Schmelzpunkt der aus ihr gewonnenen Kresotinsäure und aus den Siedepunkten des nicht erstarrenden Kresols und seines Aethyläthers hervor. Daraus folgerten wir aber mit Nothwendigkeit, dass ihr eine andere als die gewöhnliche Uvitinsäure zu Grunde liegt [1]).

Während in unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand [2]) die Frage offen gelassen wurde und wir sogar zu der Ansicht hinneigten, welche Hr. Böttinger für die unsrige hält, bestimmte uns bereits vier Wochen später, die Bildungsweise unserer Säure in einer neuen Mittheilung [3]) diejenige Stellung anzunehmen, welche wir vor etwa einem Jahr in unserer letzten gemeinsamen Veröffentlichung mit Gründen ausführlich belegt haben. Dass trotz dessen der Name Oxyuvitinsäure gewählt und beibehalten ward, geschah aus demselben Bequemlichkeitsgrunde, welcher dazu geführt hat isomere Substanzen, wie die drei Phtalsäuren, die drei Oxybenzoësäuren u. s. w.

---

[1]) Diese Ber. VIII, 884—890.

[2]) Diese Ber. VII, 929 ff.

[3]) Monatsber. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 23. Juli 1874, S. 508.

unter demselben allgemeinen Namen zusammenfassen. Da die Entdeckung zweier Isomerer eine nähere Bezeichnung unserer Säure jetzt nothwendig macht, während eine rationelle Nomenclatur vierfach substituirter Benzole noch fehlt, so mag für's Erste der Name Metaoxyuvitinsäure für dieselbe noch ausreichend erscheinen.

Der Grund welchen Hr. Böttinger beibringt, um die von ihm angenommene Identität zu beweisen, dass die Säure bei 285° unter Zersetzung schmilzt, ist kein ausreichender, weil die Säure eben nicht ohne Zersetzung schmilzt, also keinen festen Schmelzpunkt hat.

Dagegen hat der freilich nur schwierig erhaltbare Methyläther einen solchen. Noch charakteristischer ist das aus der Säure erhaltene Kresol. Die Säuren des Hrn. Böttinger würden ihm Para- und Ortho-Kresol, aber nicht Meta-Kresol liefern können. Hätte das Gegentheil statt, so würde er einen höchst merkwürdigen Fall molecularer Umlagerung entdeckt haben.

251. A. Rosenstiehl: Ueber Anthraflavon und Anthraxanthinsäure.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Die vorletzte Nummer dieser Berichte enthält eine sehr interessante Abhandlung über Anthrapurpurin und Flavopurpurin, in welcher die HH. Schunk und Roemer ihre Absicht aussprechen, auch das Anthraflavon in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Dieser Umstand bewegt mich, um mir die Priorität zu wahren, folgende vorläufige Mittheilung zu machen.

1) Rohes Anthraflavon spaltet sich in zwei Produkte, die sich durch ihr Verhalten gegen die Basen unterscheiden.

α-Anthraflavon $C^{14} H^{8} O^{4}$.	β-Anthraflavon $C^{14} H^{8} O^{4}$.
Natronverbindung in Wasser sehr löslich mit rother Farbe.	Schwer löslich, noch weniger, wenn ein Ueberschuss Natronhydrat zugegen. Krystallisirt leicht in glänzenden, rothen Nadeln. — Die Farbe der Lösung gelber.
In kaltem Barytwasser mit rother Farbe leicht löslich.	Nur in kochendem Barytwasser löslich, die Verbindung scheidet sich beim Erkalten in rothen Nadeln ab. (Trennungsmethode.)

α-Anthraflavon $C^{14}H^{8}O^{4}$.	β-Anthraflavon $C^{14}H^{8}O^{4}$.
In alkalischer Lösung verbindet es sich grösstentheils mit Thonerdehydrat.	Verbindet sich nicht mit Thonerdehydrat, sondern bleibt in Lösung (nicht ganz genaue Trennungsmethode, da ein wenig α-Anthraflavon in Lösung bleibt).
Mit Kalilauge in geschlossenem Gefäss auf 130—135° C. erhitzt, verwandelt sich leicht und vollständig in ein Isomer des Purpurins. Die Umwandlung geht auch unter gewöhnlichem Druck vor sich.	Bleibt unverändert bei derselben Temperatur; die Oxydation tritt erst bei 200—225° C. ein. Darauf beruht eine Reinigungsmethode des β-Anthraflavon.

2) Die Bildung von Purpurin ähnlichen Farbstoffen beim Schmelzen des Anthraflavons mit Kalihydrat habe ich schon im Jahr 1874 erwähnt (Compte rendu T. LXXIX, p. 764) und seitdem diese Arbeit, wiewohl mit öftern Unterbrechungen, fortgesetzt.

3) Das Nebenprodukt der Alizarinfabrikation, welches mir unter dem Namen „Anthraxanthinsäure" von HH. Ulrich und v. Perger[1]) übergeben wurde, besitzt wesentlich die Eigenschaften des β-Anthraflavon, und ich habe es bis jetzt nicht von demselben unterscheiden können, namentlich verwandelt es sich durch Oxydation in alkalischer Lösung bei 200° C. in ein Isomer des Purpurins, das alle Eigenschaften desjenigen besitzt, das ich aus Anthraflavon erhalten habe. Dieses Purpurin habe ich jedoch noch nicht genauer untersucht.

4) Beide von mir im Anthraflavon aufgefundenen Bioxyanthrachinone sind denen von HH. Schunk und Roemer entdeckten so ähnlich, dass ich an die Identität derselben glaube. Den genauen Vergleich werde ich weiter ausführen und hoffe, später darüber berichten zu können.

Mülhausen, den 15. Juni 1876.

[1]) Diese Berichte IX, S. 131 und 574.

Correspondenzen.

252. R. Gerstl, aus London, den 3. Juni 1876.

Umstände, über die ich keine Controlle hatte, zwangen mich mit meinen Berichten ein wenig zurückzubleiben. Ich will mit den in der vorgestrigen Sitzung eingegangenen Arbeiten beginnen und, rückwärtsschreitend, die älteren Mittheilungen wiedergehen.

W. N. Hartley, „Ueber die in Mineralien eingeschlossen vorkommende Kohlensäure".

Verfasser beschrieb die Methode, die er zur Bestimmung des „kritischen Punktes" der in 15 Mineralarten (Saphir, Topas u. s. w.) enthaltenen Kohlensäure befolgt hat. Er findet, dass der kritische Punkt in allen Fällen von dem von Andrews für reine Kohlensäure angegebenen etwas abweicht. Dies wird der Beimengung von Stickstoff oder Salzsäure zugeschrieben; ersterer erniedrigt den kritischen Punkt, letztere erhöht ihn.

Thudichum und Kingzett, „Ueber Hämatin und eine in den Blutkörperchen vorkommende phosphorhaltige Substanz". Nach einer modificirten Methode von Wittich dargestelltes Hämin enthielt eine phosphorhaltige Substanz, die mit Chlorcadmium ein nach der Formel $C_{78}H_{164}N_3P_2O_{14}(CdCl_2)_2$ zusammengesetztes Doppelsalz giebt. Die Behauptung von Paquelin und Jolly, dass Hämatin kein Eisen enthält, wird von Verfassern widerlegt; sie fanden bis 9.8 pCt. Eisen.

Dieselben, „Ueber den Verbrennungsprocess von Frankland und Armstrong". Das Verfahren gab für Stickstoff sehr genaue Resultate, für Kohlensäure aber nicht ganz so gute.

T. Fairley, „Ueber einige Peroxyde". Fein vertheiltes Silber löst sich leicht in saurer Lösung von Wasserstoffperoxyd und eine Mischung von H_2O_2 und Salzsäure löst sogar Gold. Die Wirkung fein vertheilter Metalle auf H_2O_2 erklärt Verfasser in der Weise, dass zuerst Oxydation des Metalles stattfindet und dann die folgende doppelte Zersetzung: $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2$. Schön krystallisirtes Natriumperoxyd wurde durch Vermischen einer 10—20procentigen Aetznatronlösung mit Wasserstoffperoxyd und Niederschlagens mittelst Alkohols erhalten; die Krystalle haben die Zusammensetzung $Na_2O_2 . H_2O$. Durch Behandlung von Uraniumnitrat mit H_2O_2 erhielt Verfasser Uraniumtetraoxydkrystalle, denen die rationelle Formel $U_3O_{12} . 6H_2O$ zukommt. Durch Vermengen von Uraniumnitrat, Wasserstoffperoxyd, und entweder Ammoniak, oder Aetznatron, oder Aetzkali, wurden die Verbindungen $U_2O_{10} . 2NH_4 . 8H_2O$; $UO_6 . 2Na_2O . 8H_2O$ und $UO_6 . 2K_2O . 8H_2O$ erhalten.

Derselbe, „Ueberchromsäure". Es gelang Verfasser nicht, Salze dieser Säure auf directem Wege darzustellen. Aus der Menge von

Kalibichromat, die zur Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasserstoffperoxyd erforderlich ist, schliesst er, dass Ueberchromsäure die Formel $CrO_6 . 3 H_2O$ haben müsse.

T. Fairley, „Bestimmung von Stickstoff". Das vorgeschlagene Verfahren ist eine Combination der Methoden von Cloëz und von Will und Varrentrap.

J. W. Mallet, „Wirkung von Aluminium auf kohlensaures Natron bei hohen Temperaturen". Der Versuch wurde angestellt um zu sehen, ob Aluminium, ähnlich dem Eisen, Kohle aufnehmen könne. Die Antwort war eine negative, allein es fanden sich in der schlackenartigen Masse Aluminiumstickstoff und Aluminiumkrystalle von Topas übertreffender Härte.

Tuson und Neison, „Bestimmung von Quecksilbersalzen". Das vorgeschlagene Verfahren ist eine Erweiterung von Hannay's Methode zur Bestimmung von Quecksilberchlorid. Der durch Zusatz von Ammoniak oder einem Ammonsalz in einer alkalischen Lösung des Quecksilbersalzes entstehende Niederschlag wird mit einer Normallösung von Cyankalium — in der der Niederschlag sich löst — titrirt. Das Ende der Operation ersieht man leicht aus dem Verschwinden der bläulichen Opalescenz, welche die Flüssigkeit besitzt, so lange noch eine Spur vom Niederschlage ungelöst ist.

C. O'Sullivan, „Wirkung von Malzextract auf Stärke". Die Produkte der Einwirkung sind Maltose und Dextrin. Auf ungelatinisirte Stärke vermag der Malzauszug nicht zu wirken; die Action beginnt erst nahe bei der Gerinnungstempetatur und diese ist bei den verschiedenen Stärkemehlen eine verschiedene. Gelatinisirte Stärke löst sich in Malzextract schon in der Kälte. Behandelt man Stärke bei irgend einer Temperatur unterhalb 63° C., so finden sich in der abgekühlten und filtrirten Lösung Maltose und Dextrin stets in den Verhältnissen 67.85 zu 32.15; bei Temperaturen zwischen 64° und 68—70° enthält das Filtrat 34.54 Maltose und 65.46 Dextrin und zwischen 68—70° und dem Grade, bei welchem die Wirkungsfähigkeit des Umwandlungskörpers zerstört wird ungefähr 17.40 Maltose und 82.60 Dextrin. Für die drei Reactionen giebt Verfasser die Gleichungen:

$$\begin{array}{lclclcl}
C_{18}H_{30}O_{15} & + & H_2O & = & C_{12}H_{22}O_{11} & + & C_6H_{10}O_5 \\
2(\quad - \quad) & + & - & = & - & + & 4(\quad - \quad) \\
4(\quad - \quad) & + & - & = & - & + & 10(\quad - \quad) \\
\text{Stärke.} & & & & \text{Maltose.} & & \text{Dextrin.}
\end{array}$$

Armstrong und Gaskell, „Metaxenol". Es wurden zwei Sulfoxenolbariumsalze gewonnen, deren eines festes, mit dem von Wurtz erhaltenen identisches, Metaxenol gab, während das andere zu einem flüssigen Metaxenol führte. Metaxenolschwefelsäure und

Brom bilden im ersten Stadium eine Monobromsäure und sodann bei 80^0 schmelzendes Dibromxenol. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus Xenolschwefelsäure ein Dinitroabkömmling.

J. W. Thomas, „Ueber die in einigen englischen Kohlenarten eingeschlossenen Gase". Wigan-Kannel-Kohle enthält Sumpfgas, Aethylwasserstoff und wahrscheinlich noch andere gasförmige Paraffine.

Gladston und Tribe, „Electrolyse von Wasser mittelst oxydirbarer Electroden". Zersetzt man reines, destillirtes Wasser durch einen Strom, der sich durch Zink-, Blei-, Kupfer- oder Eisenelectroden entladet, so bildet sich am positiven Pole das Hydroxyd des Metalles und, sowie dieses theilweise in Lösung geht, schlägt sich das Metall am negativen Pole in Gestalt von feinen Fäden nieder.

Thudichum und Hake, „Ueber den in Kupfer eingeschlossenen Wasserstoff mit besonderer Rücksicht auf organische Elementaranalyse". Verfasser widersprachen der von einigen Seiten gemachten Angabe, dass der erwähnte Wasserstoff eine Fehlerquelle für die Wasserstoffbestimmung der zu analysirenden Substanz sei.

Thudichum und Kingzett, „Phosphorhaltige Substanzen aus dem Gehirne". Das von den Verfassern im Gehirne aufgefundene Lecithin wird von ihnen als Glycerin angesehen, in welchem zwei Hydroxyle durch Fettsäuren ersetzt sind, das dritte durch Phosphoryl, das Oxyneurin an der Stelle eines Hydroxyls hat, —

$$C_3H_5 \,.\, C_{18}H_{33}O_2 \,.\, C_{16}H_{31}O_2 \,.\, OPO \,.\, OH \,.\, C_5H_{12}NO_2.$$

Durch Kochen von Cephalin, $C_{42}H_{79}NPO_{13}$, mit Barytwasser wurde glycerinphosphorsaurer Baryt gewonnen.

Thudichum, „Neue Reactionen des Biliverdins". Sie gehen darauf hinaus, dass die Formel $C_8H_9NO_2$ eine ganz richtige ist.

O. Witt, „Verhältniss der chemischen Constitution eines aromatischen Körpers zu seiner färbenden Kraft". Es wird versucht nachzuweisen, von welchen Bedingungen es abhänge, dass eine Substanz farbig oder farblos ist. In Nitrophenol und Nitroanilin wäre es das Vorhandensein der Nitrogruppe, dem die färbende Eigenschaft theilweise zuzuschreiben, aber nur theilweise; als Ergänzung wäre die Gegenwart einer Amido- oder Oxygruppe erforderlich. Es wird vorgeschlagen, die färbende Gruppe „Chromophor", die dieselbe, aber keine salzbildende Gruppe enthaltende Substanz „Chromogen" zu nennen. Im Nitrophenol und Nitranilin ist NO_2 das Chromophor und Nitrobenzol das Chromogen; in den aus Azobenzol abstammenden Farben ist N≡N, im Anthrachinon die CO-Gruppe als Chromophor anzusehen.

Herr Perkin meinte mit Bezug auf vorstehende Mittheilung, dass Farbe einer Verbindung nicht dasselbe wäre wie Färbevermögen;

dies letztere sei eine zufällige, auf der Verwandtschaft zwischen Farbstoff und Faser beruhende Eigenschaft. Auch wäre nicht einzusehen, wie die bekannten Eigenschaften des Indigos mit der von Witt aufgestellten Theorie in Einklang zu bringen wären.

Hr. Groves bringt andererseits Thatsachen vor, die Witt's Ansicht unterstützen. Ersetzt man in Pikrinsäure den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl oder Aethyl, so wird ein nahezu farbloser Körper erhalten; die prachtvolle Färbung des Trinitroabkömmlings des farblosen Resorcins ist eine weitere Illustration, und wenn man in diesem Abkömmling für die Wasserstoffe der Hydroxylgruppe Aethyl substituirt, so entsteht abermals eine nahezu farblose Verbindung.

Armstrong erinnerte an Körner's Beobachtung, dass während die Orthoabkömmlinge alle stark gefärbt sind, die Para- und Metaverbindungen nur schwache Farben besitzen.

M. M. P. Muir, „Ueber Wismuthverbindungen". Bei Darstellung von Tribromwismuth wurde auch eine kleine Menge von Oxybromwismuth, $Bi_8Br_6O_{15}$, erhalten. Es wurden ferner die folgenden Wismuthchromate bereitet:

$$Bi_2O_3 . CrO_3;\ Bi_2O_3 . 2\,CrO_3;\ Bi_2O_3 . 2\,CrO_3 . H_2O$$

und

$$Bi_2O_3 . 4\,CrO_3 . H_2O.$$

Die beiden letzteren sind krystallinisch und alle in Wasser unlöslich.

Watson Smith, „Darstellung von Diphenyl und Isodinaphtyl durch Wirkung metallischer Chloride auf gewisse Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen". Leitet man Dämpfe von Benzol- und Chlorantimon oder Tetrachlorzinn durch rothglühende Röhren, so gewinnt man Diphenyl in sehr grossen Mengen. Bei ähnlicher Behandlung von Naphtalin und Trichlorantimon entsteht Isodinaphtyl.

Derselbe, „Vorkommen von Benzol in leichtem Harzöl". Beim Destilliren von Harz in überhitztem Wasserdampf geht ein leichtes Oel über, das ziemliche Mengen von Benzol enthält. Bei Erhöhung der Destillirtemperatur tritt kein Benzol, wohl aber Toluol auf.

T. Carnelly, „Wirkung von Wasser und einiger Salzlösungen auf Kupfer". Versuche über die Löslichkeit dünner Kupferstreifen in reinem Wasser und in Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden.

Stenhouse und Groves, „Notiz über Wirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin". Ist bereits in diesen Blättern erschienen.

H. Eccles, „Wirkung des Cu-Zn-Elementes auf chlor- und perchlorsaures Kali". Da das Element auf das Perchlorat keinen Einfluss hat, so gelang es Verfasser nachzuweisen, dass die Zersetzung des Chlorates beim Erhitzen in zwei Stadien mit übergänglicher Bildung von Perchlorat stattfindet.

J. Muir, „Thallium-Chlorat". Die nach $TlClO_3$ zusammengesetzten kleinen Krystalle wurden durch Vermengen der Lösungen von Thalliumsulfat und Bariumchlorat dargestellt.

T. E. Thorpe, „Ueber die isometrischen Verhältnisse des Thalliums". Vergleichende Untersuchungen haben ergeben, dass die spec. Volumen der meisten Thalliumsalze mit denen der analogen Kali- und Ammonsalze identisch sind. Die Salze sind nicht bloss isometrisch, sondern auch isomorph.

Eine von Armstrong vorgeschlagene neue Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen, sowie die, diesen Vorschlag kritisirenden Bemerkungen von Odling, lasse ich, um den Gegenstand gebührlich würdigen zu können, für meinen nächsten Brief.

Die HH. Baeyer, Butlerow, Cooke, Friedel, Heintz und Thomsen sind zu auswärtigen Mitgliedern der Londoner Chemischen Gesellschaft erwählt worden.

---

253. Rudolf Biedermann: Die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington-Museum.

(Eingegangen am 12. Juni.)

I.

Die Ausstellung, deren Eintheilung und Einrichtung den Mitgliedern der chemischen Gesellschaft bekannt ist, zeigt in den mehr als 6000 Gegenständen, aus denen sie besteht, nicht allein den heutigen Zustand der exacten und Naturwissenschaften und der Hülfsmittel, über welche diese gebieten können; sie ist auch ein Arsenal, in welchem wir mit Bewunderung für den Genius vergangener Zeit, das einfache Rüstzeug sehen, mit welchen unsere Vorgänger in das Innere der Natur einzudringen strebten. So sehen wir dicht neben Galilei's Fernrohr das Modell des grössten jetzt in Construction befindlichen Teleskops der Wiener Sternwarte, nicht weit von Papin's Dampfcylinder und den ersten Locomotiven, dem „Puffing Billy" und dem „Rocket" finden wir die in wunderbarer Vollendung ausgeführten neuesten Anwendungen der Dampfkraft, Modelle der Panzerschiffe „Kaiser" und „Deutschland". Von der Luftpumpe Otto von Guerike's, von der Waage, mit der Dalton seine unsterblichen Bestimmungen ausgeführt hat, von den bescheidenen Apparaten Humphry Davy's bis zu Geissler's Quecksilberluftpumpe zu Waagen von Jung, Bunge, Sartorius, zu den exacten und eleganten Apparaten aus den Werkstätten unserer Schober, Rohrbeck, Warmbrunn u. Quilitz, Desaga und Andere sind nur wenige Schritte.

Der Nutzen, den die Ausstellung zu stiften bestimmt ist, beruht in nicht geringem Maasse in der Art und Weise, wie der Katalog die Ausstellungsobjecte anzählt. Dies Buch, von etwa 1000 Seiten, ist in der That mehr, als ein Katalog im gewöhnlichen Sinne. Durch die Beschreibungen, welche von sehr vielen Apparaten, in der Regel aus der Feder der Aussteller selbst, den Nummern beigegeben sind, ward das Werk zu einem Repertorium und Nachschlagebuch, das auch für Jemanden, der die Ausstellung nicht besucht, noch lange von Wichtigkeit sein wird. Dazu kommt, dass mehrere hervorragende englische Gelehrte Abhandlungen über die verschiedenen Zweige der Wissenschaft geschrieben haben, welche zu einem „Handbuch“ vereinigt sind. Von dem Katalog sowohl, wie von dem Handbuch werden in kurzer Frist deutsche Ausgaben veröffentlicht werden.

Die Ausstellung wird ferner noch lehrreicher gemacht durch die „Conferenzen“, über welche der Präsident unserer Gesellschaft in der Sitzung vom 8. Mai Mittheilung gemacht hat. Für diese sind fünf Sectionen gebildet, deren Sitzungen abwechselnd stattfinden und täglich vier bis fünf Stunden in Anspruch nehmen. Sie ziehen natürlich ein zahlreiches wissbegieriges Publikum herbei. Die deutsche chemische Gesellschaft wird vor Allem ein Interesse an den Verhandlungen der Section für Chemie fühlen, und ich bitte um die Erlaubniss, bei derselben einige Zeit verweilen zu dürfen.

In der ersten chemischen Conferenz nahm Hr. Frankland den Präsidentensessel ein. Seine Eröffnungsrede ging auf den Zweck der chemischen Ausstellung ein. Er bemerkte, dass wenn auch in früheren internationalen Ausstellungen zwar schon chemisch wichtige Gegenstände ausgestellt gewesen seien, doch eine Sammlung, wie die vorliegende, noch nicht gesehen worden sei. Die Förderer der Wissenschaft hätten bisher keine Veranlassung gehabt, die Instrumente, mit denen sie ihre Versuche ausgeführt hätten, aufzubewahren. Nach Beendigung der Versuche werde der Apparat auseinandergenommen und zu andern Zwecken benutzt. Noch weniger Veranlassung habe vorgelegen, die chemischen Verbindungen, die Resultate allerdings mühevoller Untersuchungen, aufzuheben. Man habe allein den Zweck vor Augen gehabt, ihre Existenz festzustellen, ihre molecularen Beziehungen zu anderen schon bekannten Körpern zu zeigen und einige ihrer Haupteigenschaften zu beschreiben. Nach Feststellung derselben und ihrer chemischen Zusammensetzung sei ihr Dasein wieder ausgelöscht. Deshalb sei die gegenwärtige Sammlung nur ein dürftiges Skelett einer vollständigen Ausstellung aller bekannten chemischen Verbindungen. Es sei auffallend, dass, während in unseren Museen natürliche chemische Verbindungen einen hervorragenden Platz fänden, der Sammlung und Aufbewahrung künstlich im Laboratorium dargestellter Substanzen wenig oder keine Aufmerksamkeit geschenkt

würde. Freilich sei in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle der Hauptzweck der Entdeckung eines neuen Körpers der einfache Beweis der Möglichkeit seiner Existenz, und vom rein commerziellen Standpunkte aus könne keiner die Wichtigkeit von Kohle, Eisen, Silber und Gold beanspruchen. Wenn wir jedoch den mächtigen und wichtigen Einfluss in Betracht ziehen, die manche Laboratoriumspro-prudukte, die Parafine, die Theerfarben, und viele Verbindungen des Schwefels, Kaliums, Natriums, Ammoniums u. s. w. auf den Reichthum und das Wohlergehen von Nationen ausgeübt haben, so könne man auch von diesem Gesichtspunkte aus die nationale Wichtigkeit der rein wissenschaftlichen Forschung nicht hoch genug schätzen. Er plädire deshalb für ein dauerndes Nationalmuseum von chemischen Präparaten. Wenn ein solches (oder solche in den Hauptstädten Europa's) Schritt halten mit den Fortschritten in der Entdeckung, so würde der Forscher sofort in den Stand gesetzt sein, den Zustand der Entwickelung irgend eines besondern Zweiges der Chemie ohne schwieriges Nachsuchen in den Berichten unserer gelehrten Gesellschaften kennen zu lernen, und ausserdem würde ein solches Museum ein mächtiger Sporn für originale Forschung sein. Er sei fest überzeugt, dass, wenn solche Museen in den Hauptstädten Europas gegründet würden, die chemischen Forscher dieselben gern mit ihren neuentdeckten Körpern versehen und sie so immer auf der Höhe der Wissenschaft halten würden.

Der Redner ging alsdann dazu über die hauptsächlichsten chemischen Apparate und Präparate der Ausstellung kurz vorzuführen. Er besprach zunächst die Apparate und Vorrichtungen, die zur Erzeugung und Anwendung der Wärme benutzt werden. Mit einigen treffenden Zügen zeichnete er die unbehülflichen Apparate, die vor noch nicht zu langer Zeit zur Schmelzung eines Silicats oder zur Hervorbringung der Rothgluth benutzt wurden, und stellte sie neben die Gasbrenner von Bunsen, und von Hofmann, den Knallgasofen Deville's, die Gebläseofen von Griffin und von Fletcher. Jetzt könne man von der geringsten Erwärmung zur intensivsten Hitze, die durch chemische Mittel erreichbar sei, allmählich übergehen. Aber selbst der Wärmegrad, der bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entstehe, reiche oft nicht aus und man müsse die noch intensivere Hitze der elektrischen Entladung benutzen. Von diesem Gesichtspunkt aus gehören die Apparate zur Benutzung des elektrischen Stroms und des Induktionsfunkens zur Klasse der chemischen Oefen; die Apparate von Hofmann und Andern zur Zersetzung von Gasen, welche in grosser Anzahl ausgestellt sind, wurden hierbei vorgezeigt.

Als in nahem Zusammenhang mit diesen Wärme-erzeugenden Mitteln stehend, wurden sodann die Liebig'schen und andere

Kühlvorrichtungen und Apparate zur Temperaturerniedrigung besprochen.

Redner sprach sodann über verschiedene Formen von Pumpen, die aus der Sprengel'schen Pumpe hervorgegangen seien und die, seit der verstorbene Münzmeister von England die Quecksilberpumpe zur Sammlung eingeschlossener Gase, und Bunsen die Wasserpumpe zur Beschleunigung der Filtration benutzt habe, so überaus grossen Eingang in alle Laboratorien gefunden haben, wo der Gebrauch der Luftpumpe dadurch jetzt sehr eingeschränkt sei.

Hr. Frankland äusserte sein Bedauern darüber, dass nicht mehr Zeichnungen und Pläne von Laboratorien ihren Weg zur Ausstellung gefunden haben. Zahlreicher sind die von Fabrikanten ausgestellten Modelle und Pläne von Apparaten, die in der grossen chemischen Industrie benutzt werden. Unter diesen sind hervorzuheben: Hrn. H. Deacon's Durchschnittsmodell seines sinnreichen Apparates um poröse Materialien und darüber strömende Gase gegenseitiger Wirkung auszusetzen; ferner eine sehr schöne Reihe von Zeichnungen und Modellen, die zur Veranschaulichung der Prozesse in den Alkaliwerken dienen und von Hrn. Roscoe ausgestellt worden sind. Hr. de Loos aus Leyden hat Zeichnungen von Gaswerken geschickt. Die HH. Hargreaves und Robinson stellen Pläne und Proben von Präparaten aus, die in Verbindung mit ihrem neuen Verfahren stehen, Glaubersalz direkt aus schwefliger Säure, Dampf, Luft und Kochsalz zu bereiten, wobei die intermediäre Bildung von Schwefelsäure umgangen wird.

Der Redner sprach noch über einige andere industrielle Vorrichtungen und Präparate, auf die wir bei Gelegenheit zurückkommen wollen, hob besonders die prachtvolle Ausstellung von Platingeräthschaften der HH. Johnson und Matthey hervor und bemerkte sodann, dass die chemische Sammlung durchaus nicht ohne historische Reliquien sei, sondern auch in dieser Beziehung den übrigen Sectionen sich an die Seite stellen dürfe. „Hier auf dem Tische", so sagte er ungefähr, „sehen Sie Proben von dem ersten Bor, dem ersten Aluminium, die der grosse Entdecker, Professor Wöhler, herübergeschickt hat, und hier in meiner Hand halte ich ein anderes, von demselben Chemiker kommendes, historisches Präparat, welches, man kann es ohne Uebertreibung sagen, das merkwürdigste ist, welches jetzt existirt, denn nach der Entdeckung des Sauerstoffs bezeichnet es die grösste Epoche in der chemischen Wissenschaft. Ich meine diese Probe des ersten organischen Körpers, der von Wöhler synthetisch aus den Elementen ohne Hülfe der vitalen Kräfte dargestellt wurde. Wenn man die Arbeit der Armee von Chemikern, welche die Aufgaben der organischen Chemie während des letzten Vierteljahrhunderts so erfolgreich zu lösen unternommen haben, mit einem Wort bezeichnen

will — dies Wort muss Synthese heissen. In dieser Probe Harnstoff haben wir den Keim zu dem weitverzweigten Baum der synthetischen Chemie, welche so viel dazu beigetragen hat, den Aberglauben von Lebenskraft zu zerstören und für die Chemie die Stellung einer exacten Wissenschaft zn erobern. Da keine Probe von dem ersten, 1774 in Priestley's Laboratorium dargestellten Sauerstoff vorhanden ist, so scheint es mir, dass diese Probe des ersten synthetisch dargestellten Harnstoffs aus Wöhler's Laboratorium vom Jahre 1828 das historisch merkwürdigste chemische Präparat ist, welches die Welt aufzuweisen hat."

Indem der Redner noch bei den Präparaten, die aus originalen Untersuchungen hervorgegangen sind, verweilte, drückte er sein Bedauern darüber aus, dass von so vielen Forschern nur so wenige ausgestellt haben. Er erwähnte die von der deutschen und der russischen chemischen Gesellschaft, sowie von einigen englischen Gelehrten ausgestellten Gegenständen, u. a. das Amyleunitroxyd von Fred. Guthrie, ein Körper, der insofern von historischem Interesse ist, als er das erste Beispiel dafür ist, dass NO^2 sich wie ein Halogen direkt mit einem Olefin verbindet, um einen dem Oel der holländischen Chemiker analogen Körper zu bilden. Das von Balard entdeckte Amylnitrat ist auch von Hrn. Guthrie ausgestellt, der dessen therapeutische Wirkung entdeckt hat, und das für den Redner deshalb besonders interessant ist, als an ihm zuerst durch Versuche die eigenthümliche Wirkung auf das Nervensystem festgestellt wurde.

Die bei den chemischen Untersuchungen gebrauchten Apparate sind vielfach in andere Gruppen zerstreut; besonders hat sich die Gruppe: „Maasse" fast aller Instrumente bemächtigt, die zur Messung von Gewicht und Volum dienen, indessen enthält die chemische Gruppe einige Gegenstände von ungewöhnlichem Interesse. Redner zeigte hier die Waage von Dr. Black vor, vermittelst welcher derselbe im Jahre 1757 den Verlust an Gewicht feststellte, wenn Magnesium- und Calcium-Carbonat der Hitze entgegengesetzt wurden. Auch die Waagen von Cavendisch, Davy, Young und Dalton sind ausgestellt. Cavendisch's Waage ist dasselbe Instrument, mit welchem er um 1783 oder 1784 feststellte, dass eine mit einer Mischung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas gefüllte Kugel nach der Explosion der Mischung keine Gewichtsverminderung erlitten hatte.

Der Redner kam nun zu einer eingehenden Besprechung der eudiometrischen Apparate. Von den einfachen Gasröhren einiger der eben erwähnten Gelehrten ausgehend, gelangte er allmälig zu dem sinnreichen Apparat von Bunsen, der, nach dem Vorgange Volta's, den elektrischen Funken in der eudiometrischen Analyse benutzt, die Graduirung der Röhren unabhängig von ihrem Volum ausführt, und feste in Kugeln gegossene Reagentien an Stelle von flüssigen anwendet.

Die Nachtheile des Bunsen'schen Apparat's, die Nothwendigkeit eines Zimmers von constanter Temperatur, die langsame Wirkung der festen Reagentien, die lange Zeitdauer der Analysen, wurden in beträchtlichem Grade von Regnault beseitigt, der wiederum flüssige, raschwirkende Reagentien einführte, und die Bestimmungen der Gase ausführt. wenn sie mit Wasser gesättigt sind. Allerdings ist hier die Empfindlichkeit der analytischen Bestimmungen nicht sehr gross, beträchtliche Volumänderungen werden durch kleine numerische Ausdrücke dargestellt und die auszuführenden Rechnungen sind zeitraubend. Jeder Chemiker wird folgende Erfordernisse in der Gasanalyse für wünschenswerth halten.

1) Die Bestimmung der Gasvolume sollte in einer vom Druck und Temperatur der Atmospäre vollständig unabhängigen Weise gemacht werden. 2) Diese Volumbestimmungen sollten sich auch selbst corrigiren in Bezug auf Tension des Wasserdampfs und Veränderungen in der Dichtigkeit des Quecksilbers. 3) Jede Volumänderung sollte durch eine möglichst grosse numerische Differenz ausgedrückt werden. 4) Um Zeit zu ersparen sollte der Zahlenausdruck eines jeden Volums das wahre und corrigirte Volum selbst angeben oder eine Zahl, aus welcher das wahre Volum durch die einfachste arithmetrische Operation berechnet werden kann.

Redner beschreibt nun die Vorrichtungen, die er zur Erreichung dieser Vortheile — zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Ward — angegeben hat, sowie den etwas modificirten Apparat des Hrn. Mc. Leod. Ausführliche Beschreibungen dieser Apparate findet man übrigens in dem Artikel „Chemie" des Handbuchs.

Nachdem eine kurze Debatte in Folge des Vortrags des Hrn. Frankland stattgefunden hatte, hielt Hr. J. H. Gilbert, dessen Name mit dem des Hrn. Lawes vereint so eng mit den Liebig'schen agriculturchemischen Theorien verknüpft ist, einen interessanten Vortrag über die natürliche Erzeugung von Stickstoff im Ackerboden und seine Entfernung durch die Ernten. Hr. Gilbert gab die Resultate von mühevollen 30 Jahre lang fortgeführten Versuchen auf dem Gut von Rothamstead.

Zum Schluss gab Hr. Donkin eine Beschreibung des von Sir B. Brodie gebrauchten Ozon-Apparats, woran Hr. Prof. Andrews einige Bemerkungen über die physikalische Constitution der Gase anschloss, und damit einen Gegenstand berührte, mit dem sein Name unzertrennlich verbunden ist.

Von den in der zweiten Sitzung der chemischen Section gehaltenen Vorträgen wollen wir nur ganz kurz den Inhalt oder nur die Titel erwähnen, indem wir uns einen eingehenderen Bericht für eine spätere Gelegenheit vorbehalten.

Hr. Frankland las einen Aufsatz Fremy's: Bemerkungen über

die Abnahme wissenschaftlicher Untersuchungen. Hr. George Mattey sprach über Gasbrenner und Gasöfen. Hr. Roscoe berichtete über seine Untersuchungen über Vanadium und dessen Verbindungen und unterstützte seinen Vertrag durch Vorzeigung zahlreicher Präparate von oft hervorragender Schönheit. Hr. Williamson sprach über die Bereitung von Stahl. Hr. Guthrie hielt einen Vortrag über Eisbildung, die Theorie, dass Wasser von $+ 4^0$ bis 0^0 eine Auflösung von Eis in Wasser sei, über Kryohydrate und Krystallisationswasser. Hr. Roberts erläuterte die Apparate, die Th. Graham bei seinen Forschungen gebraucht hat; und Hr. Hartley sprach über die in Krystallhöhlungen eingeschlossene Kohlensäure.

Auch aus den Sitzungen der übrigen Sectionen ist manches Bemerkenswerthe und für den Chemiker Wichtige mitzutheilen, was den Inhalt für einen der nächsten Briefe liefern mag.

---

254. A. Henninger, aus Paris, 14. Juni 1876.

Akademie, Sitzung vom 22. Mai.

Hr. J. Lefort hat die Einwirkung organischer Säuren auf die wolframsauren Alkalien studirt. Essigsäure vermag, weder in der Kälte noch unter Mitwirkung der Wärme, Wolframsäure aus diesen Salzen zu fällen; sie liefert nach den Bedingungen mehr oder weniger saure Salze. Sättigt man in der Kälte wolframsaures Natrium mit Essigsäure, so erhält man beim Eindampfen schöne Prismen von der Formel $2WO_3$, $Na_2O + 6H_2O$. Fügt man umgekehrt das wolframsaure Natrium zu Essigsäure, so entsteht das in schiefen Prismen krystallisirende Salz $5WO_3$, $2Na_2O + 11H_2O$. Wird endlich das wolframsaure Natron tropfenweise in kochenden Eisessig eingetragen, so bildet sich ein schmieriger Niederschlag, welcher in langen Prismen krystallisirt: $3WO_3$, $Na_2O + 4H_2O$.

Wolframsaures Kalium verhält sich in ganz ähnlicher Weise und liefert Salze, deren Zusammensetzung sich nur durch den Krystallwassergehalt von den vorstehenden unterscheiden. Bei hinreichend langer Einwirkung der warmen Essigsäure bildet sich metawolframsaures Kalium, was bei dem Natriumsalze nicht der Fall ist.

Oxalsäure entzieht dem wolframsauren Kalium die Hälfte des Metalls. Weinsäure erzeugt ein unkrystallisirbares Doppelsalz. Citronensäure endlich liefert ein in schönen, schief-rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Hr. A. Joly macht eine Mittheilung über die Stickstoff- und Kohlenverbindungen des Niobiums und Tantals. Wie bekannt, hat Niobium eine sehr grosse Affinität für den Stickstoff und nimmt dieses

Element mit Leichtigkeit auf. In gleicher Weise vermag das Niobium sich mit Kohlenstoff zu verbinden. Reducirt man ein niobsaures Salz durch Kohle bei Gegenwart von Natriumcarbonat, so erhält man Gemenge von Stickstoffniobium und Kohlenstoffniobium von wechselnder Zusammensetzung, je nach dem angewandten Hitzegrad oder der Versuchsdauer; je höher die Temperatur, um so mehr nimmt der Stickstoffgehalt ab und der Kohlenstoffgehalt zu. Hr. Joly stellt folgende Formeln auf.

Krystallisirte, olivenfarbene Produkte

$$NbC + \frac{1}{5}NbN \text{ und } NbC + \frac{1}{8}NbN$$

in langen, violettgrauen Nadeln;

krystallisirendes Produkt $NbC + \frac{1}{7}NbN$, bei höherer Temperatur erhalten.

Diese Körper reduciren in der Hitze Kupferoxyd oder Bleioxyd unter Feuererscheinung. Tantal liefert ähnlich Gemenge.

Hr. Joly hat ferner Stickstofftantal Ta_3N_5 bereitet, indem er trocknes Ammoniak auf Tantalchlorid einwirken liess:

$$3TaCl_5 + 20NH_3 = Ta_3N_5 + 15NH_4Cl.$$

Erhitzt man dieses Stickstofftantal, welches ein ocherrothes Pulver darstellt, im trocknen Ammoniakstrome zur Weissgluth, so verliert es Stickstoff und geht in eine schwarze, ebenfalls amorphe Masse TaN über.

Hr. Reboul hat durch Behandeln des normalen Propylenbromids mit Cyankalium die normale Pyroweinsäure

$$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$$

dargestellt; dieselbe krystallisirt in Blättchen des klinorhombischen Systems, welche bei 96° schmelzen und bei 299° unzersetzt sieden. 1 Th. der Säure löst sich bei 14° in 1.20 Th. Wasser. Das Bariumsalz der neuen Säure enthält $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ und verliert sein Wasser bei 135°. Das Calciumsalz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ löst sich bei 16° in 1.7 Th. Wasser; bei 140° hält es noch 1 Mol. Wasser zurück.

Hr. F. Goppelsroeder theilt der Akademie Versuche über die Elektrolyse einer grossen Anzahl aromatischer Körper mit (Orthotoluidin, Paratoluidin, Gemenge der beiden Basen mit Anilin, Methylanilin, Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Phenol, Naphtylamin, Anthrachinon etc.); was die Resultate anbelangt, so muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Hr. Dehérain hatte früher durch Versuche dargethan, dass organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien direct Stickstoff zu absorbiren vermögen und dieses Gas in Ammoniak umwandeln.

Hr. Th. Schloesing hat nun die betreffenden Versuche wiederholt und bei allen ein negatives Resultat erhalten; weder beim Erhitzen

von Stickstoff mit Natron und Traubenzucker in zugeschmolzenen Röhren, noch beim Durchleiten von Stickstoffgas durch Gemenge von Natron und Traubenzucker in verschiedenen Verhältnissen, noch beim Verweilenlassen von Düngererde mit oder ohne Zusatz von Alkalien in einer Stickstoffatmosphäre, konnte eine Absorption dieses Gases beobachtet werden.

Hr. L. Cailletet veröffentlicht Analysen der Aschen mehrerer Schwämme.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 29. Mai.

Hr. E. Fremy zeigt, dass das Manganhyperoxyd sich unter gewissen Bedingungen mit Schwefelsäure verbinden kann und mehrere Salze bildet. Er behandelt, wie ich schon früher mitgetheilt (diese Berichte IX, 444), Kaliumpermanganat mit etwas verdünnter Schwefelsäure ($SO_4H_2 + 2H_2O$); die in Freiheit gesetzte Uebermangansäure reducirt sich nach und nach unter Sauerstoffentwicklung und die rothe Flüssigkeit nimmt nach einigen Tagen eine tief gelbe Farbe an; die Gasentwicklung hat alsdann aufgehört. Diese gelbe Lösung enthält das Sulfat des Manganhyperoxyds $(SO_4)_2Mn$, welches Hr. Fremy zwar nicht direct hat isoliren können, das jedoch mit Mangansulfat oder Kaliumsulfat Doppelsalze bildet.

Wasser in kleiner Menge hinzugesetzt, fällt aus der gelben Flüssigkeit krystallisirtes oder amorphes Manganhyperoxydhydrat MnO_2, $2H_2O$; manchmal erhält man ein wasserärmeres Hydrat $2MnO_2$, $3H_2O$. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen das Hydrat und erzeugen von neuem das ursprüngliche Sulfat oder das Chlorid $MnCl_4$.

Lässt man die gelbe Lösung aus der Luft langsam Wasser anziehen, so bilden sich schwarze basische Sulfate; gewöhnlich erhält man auf diese Weise das Sulfat $Mn\left\langle\begin{matrix}(OH)_2\\ SO_4\end{matrix}\right.$. Dasselbe Salz wird durch Sättigen der gelben Lösung mit Kaliumsulfat niedergeschlagen. Mit Schwefelsäure regenerirt es das gelbe Mangansulfat.

Das in der früheren Mittheilung beschriebene rothe Doppelsalz mit Mangansulfat enthält $4SO_3$, MnO_2, $MnO + 9H_2O$; durch Wasser wird es in Manganhyperoxydhydrat und Manganosulfat gespalten. Alkalien geben einen Niederschlag, aus dem Ammoniak Manganohydrat auszieht, ein Beweis, dass das rothe Salz als ein Doppelsalz und nicht als Sulfat des Mangansesquioxydes zu betrachten ist.

Hr. Henry bespricht die Constitution des Propylenchlorhydrins, welches durch directe Addition der unterchlorigen Säure an Propylen entsteht; ich hatte schon mehrere Male Gelegenheit, diesen Gegenstand der Discussionen zwischen Hrn. Henry und Markownikoff zu

berühren (siehe nnter anderem diese Berichte IX, S. 640), nnd will hier nur erwähnen, dass Hr. Henry interessante Beobachtungen über die Oxydation dieser Chlorhydrine gemacht hat. Hr. Markownikoff hatte bei der Oxydation des Chlorhydrins durch Chromsäure Essigsäure und Kohlensäure erhalten, während sich nach Hrn. Henry unter dem Einflusse der Salpetersäure α-Chlorpropionsänre bildet. Diese Differenz erklärt sich nun einfach durch eine verschiedene Wirkung der beiden Oxydationsmittel; Hr. Henry zeigt in der That, dass α-Chlorpropionsänre durch Chromsänre in Essigsänre nnd Kohlensäure gespalten wird.

Das zweite Propylenchlorhydrin $CH_2Cl \cdots CH.OH \cdots CH_3$ von Oppenheim aus Allylchlorid und Schwefelsäure erhalten, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Kohlensäure und Monochloressigsäure, während es mit Chromsäure oxydirt, eine kleine Menge Monochloraceton, Essigsäure und Kohlensäure liefert. Monochloraceton zeigt ähnliche Verschiedenheiten bei der Behandlung mit Salpetersäure nnd Chromsäure.

Hr. E. Gundelach berichtet über ein Doppelsalz von Calciumchinat nnd Calciumacetat (siehe meine letzte Correspondenz).

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Juni.

Hr. P. Miquel zeigt der Gesellschaft an, dass es ihm gelungen sei, durch Behandeln von Phosphorchlorür und Arsenikchlorür mit Bleisulfocyanat Phosphorsulfocyanat und Arseniksulfocyanat darzustellen.

Hr. A. Gautier beschreibt ein Verfahren zur Bereitung reinen Albumins; er löst Bleihydrat in Albnminlösung und fällt mit dieser Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von Albumin. Das Bleialbuminat wird gewaschen, mit Kohlensäure zerlegt und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Eine geringe Menge Schwefelblei bleibt jedoch in Lösung und ist nach den bekannten Vorschriften schwierig zu entfernen. Nach den Versuchen des Hrn. Gautier schlägt es sich leicht auf gewaschener Knochenkohle nieder. Trotzdem alle Niederschläge mit der grössten Sorgfalt ausgewaschen wurden, enthielt das gereinigte Albumin 0.50 pCt. Asche. Wurtz hat in nach seinem Verfahren dargestelltem Albumin 0.53 pCt. Asche gefunden. Durch Dialyse bereitet enthält es 0.48 pCt. Asche. Es scheint daher unmöglich zu sein, aschenfreies Albumin zn bereiten. Die mineralischen Bestandtheile sind ein Gemenge von Calciumphosphat nnd Spuren von Chloriden und Sulfaten.

Hr. Ch. Friedel macht in seinem Namen und im Namen des Hrn. Guérin eine vorläufige Angabe über das Verhalten des Aethyläthers der phosphorigen Säure $P(OC_2H_5)_3$ gegen Brom, worauf ich später zurückkommen werde.

Akademie, Sitzung vom 5. Juni.

Hr. Berthelot hat die Bildungswärme des Ozons bestimmt, indem er arsenige Sänre dnrch dieses Gas oxydirte nnd die dabei stattfindende Temperatnrerhöhnng mass. $O_2 + O = O_3$ (Ozon) absorbirt —29.6 Cal. Die Bildung des Ozons ist folglich von einer Wärmeabsorption begleitet; die gebundene Wärme wird bei den Oxydationen frei, was die grössere Affinität des Ozons erklärt.

Hr. Berthelot beschreibt ferner einige Versuche über die Absorption des Stickstoffs durch organische Körper bei gewöhnlicher Temperatnr nnd unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladungen. Benzol liefert unter diesen Bedingungen ein harzartiges Produkt, welches sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Terpentinöl giebt eine ähnliche Substanz. Methan erzeugt ebenfalls ein Condensationsprodukt und freies Ammoniak. Auch Acetylen vermag in der Kälte Stickstoff zu binden; es bildet sich dabei der von Hrn. Thenard entdeckte Körper, aber keine Blausäure, die unter dem Einflnsse des elektrischen Fnnkens in reichlicher Menge entsteht.

Hr. A. Müntz hat die Verminderung des Drehnngsvermögens, welche Rohrzucker durch gewisse Salze erleidet, bestimmt. Die Sulfate, Nitrate und Acetate des Natriums, Kaliums, Ammoniums und Magnesiums, Natrium-, Kalium- und Ammoniumphosphat, Natriumchlorat, Natriumhyposulfit und Natriumsulfit, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbarium etc. üben nur einen geringen Einfluss aus und müssen in 20—30 procentiger Lösung angewendet werden, um das Rotationsvermögen um $3-4^0$ zu vermindern. Andere Salze dagegen wie das Borat, Carbonat und Chlorid des Natriums, Kaliumcarbonat etc. stören bedeutend mehr, jedoch ihre Wirkung ist nicht gross genug, um bei der gewöhnlichen optischen Zuckerprobe die Resultate merklich herabzudrücken.

Calciumhydrat wirkt viel schädlicher, denn in einer Lösung, welche 1.6 Grm. CaO in 100 CC. enthält, besitzt der Zucker das Rotationsvermögen $56^0.9$, während das normale 67^0 beträgt. Was die anderen Zahlenresultate anbelangt, muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Hr. E. Demarçay hat durch Behandeln des Acetessigsäureäthers

$$CH_3 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots CO_2 . C_2H_5$$

mit Blausäure nnd Salzsäure eine Oxypyroweinsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots \underset{\substack{\vdots \\ CO_2H}}{C} . OH \cdots CH_2 \cdots CO_2HCO_2H \end{array}$$

dargestellt. Dieselbe zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure und Acetonsäure

$$\begin{array}{l} CH_3\text{---}C.OH\text{---}CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO_2H. \end{array}$$

Für sich erhitzt, zersetzt sie sich gegen 220° und liefert ein Gemenge von Isopropylalkohol und Citraconsäureanhydrid mit geringen Mengen Citraconsäureisopropyläther.

$$1)\ \begin{array}{l} CH_3\text{---}C.OH\text{---}CH_2CO_2H \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO_2H. \end{array} = CH_3\text{---}CHOH\text{---}CH_3 + 2CO_2$$

$$2)\ \begin{array}{l} CH_3\text{---}C.OH\text{---}CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\; CO_2H \;\; CO_2H \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} CH_3\text{---}C = CH \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO \;\; CO \\ \quad\quad\quad\; \diagdown \diagup \\ \quad\quad\quad\;\; O. \end{array}$$

Das Citraconsäureanhydrid wurde in das Barytsalz übergeführt und die Identität der synthetischen Säure mit der Citraconsäure durch Verwandlung derselben in Mesaconsäure bestätigt.

Hr. D. Loiseau beschreibt Versuche über die Verbrennung der organischen Körper im Sauerstoffstrom ohne Anwendung von Kupferoxyd.

Um organische Gegenstände zur Galvanoplastik mit einer dünnen leitenden Schicht zu überziehen, schlägt Hr. P. Cazeneuve vor, dieselbe in eine Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol zu tauchen, nach dem Trocknen zuerst Ammoniakdämpfen und sodann Quecksilberdämpfen, bei 100° entwickelt, auszusetzen. Nach einigen Minuten ist die Reduction des Silberoxydes vollständig.

---

255. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Annales de Chimie et de Physique.

V. sér. Avril 1876.

Boussingault. Expériences pour constater la perte en sucre dans le sucrage du moût et du marc de raisin.

Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches sur le silicium, ses sous-fluorures, ses sous-chlorures et ses oxychlorures.

Troost, L. et Hautefeuille, P. Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium.

Barbier, Philippe. Etudes sur la fluorène et les carbures pyrogenés.

Friedel, C. Sur certaines altérations des agates et des silex.

Rosenstiehl, A. Recherches sur les matières colorantes de la garance et ses substituts artificiels.

Tisserand, Eug. De l'action du froid sur le lait et les products qu'on en tire.

Lockyer. Sur les nouvelles raies du calcium.

Neyreneuf. Note sur le mémoire de M. Bichat, relatif à l'induction.

II. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

(Jahrg. 1876, No. 13—16.)

Hailer. Geognostische Betrachtungen.

Aus Schweden (Eisenerzanalysen, Angström's Gesteinsbohrmaschine, dessen Maschinenbohrschlägel, Steinkohlen von Schonen im Hohofen).

Kranse. Notizen über die Schwefelsäurefabrikation in Oker.

Goldschmidt. Unterscheidung von Chlor-, Brom- und Jodsilber mittelst Schwefelwismuthe vor dem Löthrohr.

Breitbanpt. Kleiner combinirter Messapparat für Bergingenieure. Distanzmesser.

Verhandlungen des bergmännischen Vereins in Freiberg.

Wilcke. Billiger Trockenapparat für Briquettes.

Pearse. Verbesserte Bessemeranlage.

Stark's Riemenscheiben.

Amenc. Ueber Zapfenschmierung.

Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal. Monat Februar.

Thum. Bemerkungen über Zinkindustrie (Rentabilität der Werke, Selbstkosten, Wahl des Ortes für Anlagen).

Hartmann. Reiseskizzen aus den Verein. Staaten (die schwarzen Berge von Dakota; die sogenannten Goldfelder).

Natürliches Gas in Pittsburg, beim Eisenhüttenbetriebe benutzt.

England und seine Mineral-Production.

Wolters. Herstellung von Weisseisen aus Luxemburger Minette.

Perissé. Ueber Ponsard's Gasofen mit Wärmerecuperator.

Notizen. Neues Schwefellager auf Insel Saba. Nobel, Stärke der Nitroglycerin-Sprengmittel. Feldspathlager im Odenwalde. Hünicken, die argentinische Provinz Rioja. Dneberg, über Seilbahnen mit starker Neigung. Siemens' electr. Pyrometer. Hotop, Formel zur Berechnung der Kosten eines gemauerten Schornsteins. Empfehlungswerthe Kesselfeuerung. Dampfkesselexplosionen in Frankreich. Grosse Geschwindigkeit bei der Schachtförderung in England. Mayer's Wassersäulenmaschine mit Expansion. Uelemann, Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Eisenerzen. Pütsch, Gasschweissofen. Isherwood, Anwendung von staubförmigem Brennmaterial. Metallproduction in Utah. Hofmann, Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies. Production von Edelmetallen in westlich vom Missouri gelegenen Ländern. Martinstahl von den Crewewerken. Langbein, Stassfurter Kaliindustrie. Fresenius, Analyse des Cementkupfers. Korkumhüllungen für Dampfleitungen. Bleiproduction Europas. Gunning, über Thallium. Grubenlocomotive.

Referate. Jahrbuch der K. K. öster. Bergakademien. Berggeist. Oester. Zeitsch. f. Berg- und Hüttenwesen.

Besprechungen. Liebenam, Markscheidekunst.

Inhaltsangaben. Dürre, Eisenhüttenwesen auf der Wiener Ausstellung. Jahrbuch der Mineralogie von Leonhardt und Geinitz. Kärnthner Zeitschrift: Revue universelle. Journal of the Iron and Steel Institute.

(Jahrgang 1876, No. 17—20.)

Thum. Bemerkungen über Zinkindustrie (Erze).

Rieourt. Locomotivbetrieb mit comprimirter Luft im Gotthardt-Tunnel.

Stetefeldt. Ueber den Stetefeld-Röstofen.

Ueber auswechselbare Bessemer-Converterböden.

Hirschwald. Gasapparat für quantitative Löthrohrproben.

Schneider. Zwillings-Hängezeug für Grubenaufnahmen.

Laur. Untersuchung der Zinkerze auf den Werken der Vieille Montagne.

Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal. Monat März.

Siemens' electrisches Pyrometer.

Rémaury. Neue Einrichtungen bei den Hohöfen in Westfrankreich, Lothringen und Luxemburg.

Berichtigung.

In No. 9, S. 658 hat sich in der Zeichnung des Entfettungs-Apparats ein Fehler eingeschlichen. Der trichterförmige Aufsatz soll in den Hals des Fläschchens und nicht über denselben gesetzt werden.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Juni.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 26. Juni 1876.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Georg Kahlbaum, Universitätslaboratorium;
Georg Hasse, 31 Marienstrasse N. W.

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Gottfried Odendall, Casinostrasse 6, Cöln;
J. Reinke, Bischofgasse 1; Richard Laiblin, Poppelsdorf 18; Albert Reychler, Poppelsdorfer Allee 84; } Bonn a./Rh.;
Dr. W. Kelbe, Assistent am Polytechnicum; Friedrich Engelhorn; } Waldhornstr. 6, Carlsruhe;
Ferdinand Dohme, Hannover;
Dr. W. F. Hillebrand, chemisches Laboratorium der Universität Strassburg;
Herbert A. Bayne, chemisches Universitätslaboratorium Heidelberg;
G. Brügelmann, Humboldtstrasse 13, Leipzig.

Mittheilungen.

256. E. Klimenko: Ueber die Bildung des Lactidbromals.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Journal für praktische Chemie[1]) habe ich mitgetheilt, dass bei Einwirkung des Broms auf gewöhnliche Milchsäure sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_5 H_5 Br_3 O_3$ bildet. Um die Bildung dieses Körpers aus Milchsäure zu erklären, habe ich damals angenommen, dass der Aether, in welchem die Milchsäure aufgelöst wurde,

[1]) Journal f. prakt. Ch. (2) XIII, S. 98.

an dieser Reaction Theil nimmt, und die Reaction in der Weise vor sich geht, dass die Einwirkung des Brom auf den Aether die Bildung des Bromals hervorbringt und das Bromal mit entstehendem Lactid den Körper $C_5 H_5 Br_3 O_3$ erzeugt.

H. Grimaux hat in der Sitzung der Pariser Akademie vom 17 März [1]) die Meinung ausgesprochen, dass sich bei dieser Reaction Tribrombrenztraubensäure ergiebt, eben so wie er früher bei der Einwirkung von Brom auf wässrige Milchsäure die Bildung jener Säure beobachtet hat, und er hält es daher für sehr wahrscheinlich, dass der Körper, welchen ich erhalten habe, nichts anderes ist, als Tribrombrenztraubensäureäthyläther [2]).

Um diese Frage zu entscheiden, musste man diese Verbindung synthetisch bereiten, was ich gethan habe, indem ich zunächst Bromal und Milchsäure aufeinander einwirken liess. Das Bromal wurde nach Löwig aus Alkohol bereitet. Das rohe Produkt der Einwirkung des Broms auf Alkohol wurde mit der entsprechenden Menge der syrupförmigen Milchsäure gemischt, und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Erhitzung wurde das Produkt aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in der Retorte ergab nach dem freiwilligen Verdunsten Krystalle, die die Eigenschaften desselben Körpers hatten, welchen ich schon früher erhielt. Auch die Analysen haben zu der Formel $C_5 H_5 Br_3 O_3$ geführt.

1. 0.2934 Grm. Substanz gaben 0.1854 Grm. Kohlensäure und 0.039 Grm. Wasser.
2. 0.3754 Grm. Substanz gaben 0.6 Grm. Bromsilber und 0.0011 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate stimmen mit dem aus der Formel $C_5 H_5 Br_3 O_3$ berechneten Zahlen überein.

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
C_5	16.99	17.23	—
H_5	1.41	1.47	—
Br_3	67.96	—	68.14
O_3	13.64	—	—

Odessa, Universitätslaboratorium, den 15./3. Juni.

[1]) Diese Berichte IX, 504.

[2]) In der russischen Redaction meiner Abhandlung, welche im Journal der russ. chem. Gesellsch. im Drucke erschienen ist, habe ich unter anderen noch diese letztere Erklärung beigefügt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vorgelegegt am 18. Mai 1876.)

257. L. Barth und C. Senhofer: Ueber Phenolmetasulfosäure.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den drei möglichen Phenolsulfosäuren waren bisher mit Sicherheit nur zwei bekannt, die wir den schönen Untersuchungen von Kekulé verdanken. Die dritte Modification wollte Solomanoff in dem Gemisch von Phenolsulfosäuren entdeckt haben, das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol entsteht. Kekulé bezweifelte die Angaben von Solomanoff, indem er ausführlich seine Erfahrungen über die genannte Reaction mittheilte. Seit dieser Zeit ist die fragliche Verbindung nicht wieder Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gewesen [1]).

Durch unsere Arbeit über eine neue Benzoldisulfosäure wurden wir auf einen bequemen Weg aufmerksam gemacht, die gesuchte dritte Isomere leicht zu erhalten, und beschreiben in Nachfolgendem die Darstellung und Eigenschaften derselben, sowie diejenigen mehrerer Salze, indem wir noch eine vergleichende Uebersicht der bei den drei Isomeren beobachteten Verschiedenheiten hinzufügen.

Löst man metabenzoldisulfosaures Kali in möglichst wenig Wasser, fügt die 2—3 fache Menge Aetzkali hinzu und erhitzt in der Silberschale durch längere Zeit (circa 1 Stunde) auf 170—180°, so scheidet sich zunächst ein Theil des Salzes aus und schwimmt als weisse Masse in der Kalilösung. Allmählig wird letztere concentrirter und nimmt schliesslich die Gestalt eines dicken Breies an. In diesem Stadium unterbricht man die Reaction, löst in Wasser und neutralisirt möglichst genau mit Schwefelsäure.

Es entwickelt sich reichlich schweflige Säure, während aus der so erhaltenen Lösung, auch wenn man probeweise mehr Schwefelsäure zufügt, Aether keine Substanz auszuziehen vermag, wie es doch sein müsste, wenn beide SHO_3-Gruppen durch OH ersetzt wären, d. h. wenn sich jetzt schon Resorcin gebildet hätte. Die Annahme war daher gerechtfertigt, dass sich in der Lösung das Kalisalz einer Phenolsulfosäure befinde. Man entfernt die Hauptmasse des schwefelsauren Kalis durch Krystallisation, dampft im Wasserbade

[1]) Baumann (diese Ber. IX, 56) hat im Pferdeharn ein phenolsulfosaures Kali entdeckt, das „wahrscheinlich die dritte bis jetzt noch nicht dargestellte Phenolsulfosäure enthält" und sich darüber die eingehendere Untersuchung vorbehalten. Wir glaubten darauf nicht Rücksicht nehmen zu müssen, da wir schon früher (diese Berichte VIII, 1484) die Existenz und Darstellungsweise der neuen Phenolsulfosäure angedeutet und die Versuche darüber fortzuführen erklärt haben. Wir bemerken nur noch, dass das Kalisalz unserer neuen Säure beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt wird.

zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol lässt das schwefelsaure Kali ungelöst und nimmt vorzugsweise das neue Salz nebst etwas Chlorkalium auf, das aus dem nicht ganz reinen Aetzkali stammt. Zur Entfernung des letzteren wurde nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst und mit einer Lösung von schwefelsaurem Silber versetzt, um das Chlor zu binden, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Silber gefällt, die Lösung erhitzt, mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und wieder mit absolntem Alkohol ausgezogen.

Man verdampft den Alkohol, löst in Wasser nnd engt die Lösung ein. Nach starkem Concentriren nnter der Luftpnmpe krystallisirt das Kali salz heraus und wird durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten.

Zur Darstellung der freien Sänre wurde deshalb mit wenig Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure eingedampft, sodann die syrnpöse, mit Krystallen dnrchsetzte Masse mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol und Aether behandelt, vom schwefelsanren Kali filtrirt und das Lösungsmittel unter Zusatz von Wasser abdestillirt. Die wässrige hinterbleibende Lösung (etwas schwefelsäurehaltig) wird neuerdings mit kohlensaurem Blei gekocht, von schwefelsaurem Blei filtrirt, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt nnd das Filtrat im Vacuum concentrirt. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit syrnpös nnd setzt allmählig Krystalle an. Diese sind feine Nadeln, grössentheils concentrisch grnppirt, mit freiem Auge sichtbar. Lange Zeit (Wochen) im Vacuum stehen gelassen, hält die Verbindung noch 2 Moleküle, bei 100 oder 112⁰ getrocknet noch ½ Molekül Wasser zurück. Bei 140⁰ getrocknet, ist sie wasserfrei, wird aber schon etwas bräunlich. Sie giebt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction. Die Analyse der bei 100⁰ getrockneten Substanz ergab:

	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SHO_3\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
C	39.34	39.13
H	3.83	3.91

bei 112⁰ getrocknet erhielt man:

	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SHO_3\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
C	39.34	39.31
H	3.83	3.76

Die Substanz verlor bei 112⁰ 13.03 pCt. Wasser, berechnet für $1\frac{1}{2}H_2O$ 12.86 pCt.

Bei 140⁰ getrocknet

	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SOH_3\end{matrix}\right.$	Gefunden.
C	41.38	40.94
H	3.45	3.61

Die bei 100 oder 112° getrocknete Substanz verlor bei 140° noch 5.04 pCt. Wasser für $\frac{1}{2}H_2O$ berechnen sich 4.92 pCt.

Kalisalz, wie oben dargestellt, oder durch genaue Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, bildet mattglänzende, schuppige Krystallmassen, die unter dem Mikroskope sich als ein verworrenes Haufwerk platter Nädelchen darstellen. Es schmilzt bei 200—210°, krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, verwittert aber leicht beim Liegen an der Luft und enthält dann kaum mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

Die trockne Substanz gab:

	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SKO_3\end{matrix}\right.$	Gefunden.
C	33.96	33.92
H	2.36	2.65
S	15.09	14.69
K	18.40	18.00.

Das lufttrockne Salz verlor bei 160° 7.86 pCt. Wasser für 1 Mol. berechnet sich 7,83 pCt.

Basisches Kalisalz wird erhalten indem man das neutrale Salz zugleich mit der berechneten Menge Aetzkali in Alkohol auflöst. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

Das Salz enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser, das bei 150° entweicht. Das getrocknete Salz gab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	28.80	28.77
H	1.60	2.00
S	12.80	12.71
K	31.20	30.50.

Das lufttrockne Salz gab bei 150° 6.30 pCt. Wasser, für 1 Mol. berechnet sich 6.72.

Barytsalz. Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, stellt kleine Krystallblättchen dar, sehr leicht löslich in Wasser, unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte Nadeln.

Das getrocknete Salz ergab:

	$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2 Ba.$	Gefunden.
C	29.81	29.43
H	2.07	2.26
S	13.25	12.70
Ba	28.36	28.24

Das lufttrockene Salz (nach längerem Liegen in zerriebenem Zustande an der Luft) gab beim Trocknen auf 160° 1.98 pCt. Wasser, $\frac{1}{2}$ Mol. verlangt 1.83 pCt.[1])

[1]) Wird das Salz nicht zerrieben liegen gelassen, so erhält man etwas höhere Zahlen, offenbar herrührend von mechanisch eingeschlossenem Wasser.

Kupfersalz. Wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt im Vacuum in grossen, rhombischen Tafeln, hellgrün von Farbe, sehr löslich in Wasser. Das Salz ist sehr hygroskopisch (nimmt getrocknet aus Chlorcalcium Wasser auf).

Das bei 145° getrocknete Salz gab analysirt folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	35.17	35.14
H	2.44	2.91
Cu	15.49	15.31

Das lufttrockene Salz gab bei 120° getrocknet 17.12 pCt. Wasser bei 145° 20.64 pCt. Die Formel

$\left(C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix} \right.\right)_2 Cu + 6 H_2 O$ verlangt 20.87 pCt. bei Verlust sämmtlichen Wassers; für 5 Mol. berechnen sich 17.39 pCt.

Bleisalz. Dargestellt aus der freien Säure mit kohlensaurem Blei, ist in Wasser leicht löslich, bildet farblose, quadratische Tafeln, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, die bei 145° entweichen. Gefunden 9.15 pCt., berechnet 8.90 pCt.

Das getrocknete Salz analysirt gab:

	$\left(C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix} \right.\right)_2 Pb.$	Gefunden.
Pb	37.43	37.26.

Silbersalz wie voriges dargestellt, farblose Krystallwarzen, aus feinen Nadeln bestehend, leicht löslich in Wasser.

Ammonsalz. Concentrirte Lösungen der freien Säure mit Ammoniak gesättigt, erstarren zu einem weichen Krystallbrei von feinen Nadeln, die sich von einem Mittelpunkte strahlig ausbreiten. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in starken, wohlausgebildeten Tafeln aus. Es ist sehr löslich in Wasser.

Natronsalz. Flache Nadeln bei sehr langsamem Verdunsten, manchmal grosse, rhombische Tafeln. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	8.41	7.75[1])

Beim Schmelzen des beschriebenen phenolsulfosauren Kalis mit Aetzkali löst sich bei 250° der SHO_3-Rest ziemlich glatt aus und wird durch OH ersetzt. Die Ausbeute beträgt über 70—80 pCt. der theoretischen Menge. Das entstandene Bihydroxylbenzol ist Resorcin und enthält keine Beimengung von Hydrochinon oder Brenzkatechin, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

Das früher sogenannte phenolmetasulfosaure Kali, das jetzt der Orthoreihe zuzuzählen ist, verändert sich beim Schmelzen mit einem

[1]) Das Salz scheint leicht zu verwittern und daher ist der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden.

Kaliüberschusse bei 250° nicht. Successive auf 260—300° erhitzt, entwickelt die Schmelze beim Ansäuern noch immer keine durch den Geruch nachweisbare Mengen von schwefliger Säure. Erst über 310° treten deutliche Mengen von schwefliger Säure auf, aber immer ist noch ein grosser Theil des Salzes unzersetzt. Sättigt man in diesem Stadium mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man eine, wenn auch nicht bedeutende Menge von Brenzkatechin, das an seinen charakteristischen Reactionen sicher erkannt wurde. Resorcin wird dabei nicht gebildet. Schmilzt man noch weiter, so treten ausserdem andere, zum Theil in Wasser unlösliche Produkte auf, deren Studium vor der Hand nicht in unserem Plane lag.

Das phenolparasulfosaure Kali entwickelt mit einem Kaliüberschusse bis auf 320° erhitzt auch keine schweflige Säure, erst bei Temperaturen, die ziemlich weit darüber hinaus liegen, tritt überhaupt die Reaction ein und verläuft im Wesentlichen so, wie dieselbe von Lincke beschrieben wurde. Auch in dem Aetherauszuge dieser Schmelze konnte kein Resorcin nachgewiesen werden.

Durch dieses Verhalten gegen schmelzendes Kali sind die drei Phenolsulfosäuren scharf von einander unterschieden[1]).

Ausserdem haben wir noch in der folgenden Tabelle die von uns beobachteten Unterschiede einiger Salze der isomeren Säuren kurz zusammengestellt.

	Orthophenolsulfosäure,	Metaphenolsulfosäure, (neu),	Paraphenolsulfosäure,
Kalisalz	schmilzt bei 240°, enthält 2 Mol. Krystallwasser, krystallisirt in langen, flachen Nadeln [*]).	schmilzt bei 200—210°, enthält 1 Mol. Krystallwasser, krystallisirt in schuppigen Massen, unter dem Mikroskop verworrene, platte Nädelchen.	schmilzt nicht bei 260°, ohne Krystallwasser, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln [*]).
Barytsalz	Undeutlich krystallinische Massen mit 2 Molekül Krystallwasser, sehr löslich in Wasser, unter dem Mikroskop kleine, manchmal undeutlich ausgebildete Nadeln [*]).	krystallisirt in kleinen Krystallblättchen, unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O.	krystallisirt in langen, seidenartig verfilzten, oft in Warzen anschiessenden Nadeln, enthält 3 Mol. Krystallwasser [*]).

[1]) Da Kekulé beim Schmelzen seines phenolparasulfosauren Kalis mit Aetzkali Resorcin erhielt, so ist es wahrscheinlich, dass demselben eine gewisse Menge des hier beschriebenen Kalisalzes beigemengt war.

	Orthophenolsulfosäure,	Metaphenolsulfosäure, (neu),	Paraphenolsulfosäure,
Bleisalz	undeutliche Tafeln, mit 1 Mol. Wasser einmal ausgeschieden, löst sich das Salz sehr schwer wieder in Wasser*).	Krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln, 3 Mol. Wasser.	lange Nadeln zu Warzen gruppirt, 2 Mol Wasser.
Kupfersalz	blassgrüne Prismen.	grosse, dünne, hellgrüne, rhombische Tafeln, krystallisirt mit 6 Mol. H_2O.	dicke, dem Kupfervitriol ähnliche Platten blau mit 10 Mol. H_2O.
Natronsalz	undeutliche Krystallmasse mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser*)	flache Nadeln oder grosse, rhombische Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser.	prismatische Krystalle 2 Mol. H_2O.

*) Die mit *) bezeichneten Daten sind durch von uns wiederholte, oder in so fern sie in den bisherigen Arbeiten nicht enthalten waren, durch besondere Versuche ermittelt worden.

Nachdem, wie früher angegeben, sowohl benzolpara- als auch metadisulfosaures Kali beim Schmelzen mit Kali Resorcin erzeugen, mit Cyankalium dagegen erhitzt zwei verschiedene Cyanbenzole liefern musste die Reaction ermittelt werden, bei welchem im Parasalz eine Umlagerung eintritt. Wie zu erwarten stand, zeigte es sich, dass dies schon bei der Auslösung der ersten SHO_3-Gruppe geschieht und dass im Wesentlichen aus Benzolparadisulfosäure bei kürzerer Schmelzdauer unsere neue Phenolmetasulfosäure gebildet wird, die weiter Resorcin liefert, worauf wir schon in unserer Abhandlung [1]) aufmerksam gemacht haben.

Es scheint übrigens, dass sich unter Umständen auch geringe Quantitäten der normal zu erwartenden Phenolparasulfosäure bilden (wenigstens erhielten wir manchmal Krystallisationen, die nicht reines Metasalz zu sein schienen) und dies ist vielleicht der Grund, warum Benzolparadisulfosäure eine etwas weniger gute Ausbeute an Resorcin liefert als Benzolmetadisulfosäure. Deswegen und weil die Muttersubstanz viel leichter zu erzeugen ist, haben wir es vorgezogen, die neue Phenolsulfosäure aus Benzolmetadisulfosäure darzustellen.

[1]) Diese Berichte VIII, S, 1477.

Innsbruck, im April 1876.

258. L. Barth und C. Senhofer: Ueber Dibenzamid.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cyanbenzol wurde zuerst von Buckton und Hofmann studirt, welche als Produkte dieser Reaction Sulfobenzoësäure und Benzoldisulfosäure erhielten. Später untersuchte A. Engelhardt die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Cyanbenzol und erhielt vornehmlich Sulfobenzaminsäure neben einem nicht weiter untersuchten, krystallinischen Körper[1]). Aus mehrfachen Gründen schien es uns nun interessant auch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure auf Cyanbenzol zu prüfen und wir erhielten dabei als alleiniges Produkt eine Substanz, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Dibenzamid angesprochen werden muss. Zur Darstellung dieses, bisher noch unbekannten Derivates der Benzoësäure verfährt man am besten auf folgende Weise.

In ein inniges Gemisch von 7 Theilen Vitriolöl und 4 Theilen Phosphorsäureanhydrid, werden unter Umrühren langsam 7 Theile Cyanbenzol eingetragen und die Masse geschüttelt, bis sie homogen geworden ist, was unter kaum merklicher Temperaturerhöhung ziemlich bald der Fall ist. Man lässt dann einige Stunden stehen, giebt Wasser hinzu und überlässt die Lösung sich selbst. Nach einiger Zeit findet man die Flüssigkeit durchsetzt von einer Masse feiner Nadeln, die durch Filtration getrennt werden. Aus dem Filtrate kann man durch Aether noch eine gewisse Menge dieser Krystalle gewinnen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist der Körper vollkommen rein und hat namentlich einen anfangs deutlich wahrnehmbaren Bittermandelgeruch, der von etwas unzersetztem Cyanbenzol herrührte, vollständig verloren. Er stellt lange, dünne farblose Nadeln dar, die bei 144° schmelzen, beim höhern Erhitzen ohne zu sublimiren unter Braunwerden und Entwicklung eines Bittermandelgeruches sich zersetzen. Er löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, schwer in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln krystallisirt er besonders schön. Seine Reaction ist neutral. Bei der Analyse gab er folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	74.30	74.64	74.32	74.18	74.39
H	5.30	5.31	5.32	5.41	5.12
N	6.47	6.01	6.05	6.11	6.04

[1]) Spätere Mittheilungen von Engelhardt über denselben liegen nicht vor. Es ist möglich, dass derselbe unser Dibenzamid war.

Auf diese Zahlen lässt sich als mögliche Formel zunächst nur $C_{14} H_{11} NO_2$ berechnen, welche verlangt:

C	74.67
H	4.89
N	6.22

Der Körper ist schwer zu verbrennen. Spuren unverbrannter Destillationsprodukte scheinen leicht ins Chlorcalcium zu gelangen und daher rührt es auch höchst wahrscheinlich, dass der Wasserstoff stets um ein Geringes zu hoch gefunden wurde.

Die angeführte Formel ist die des Dibenzamids $(C_7 H_5 O)_2 . NH$ und dasselbe muss sich nach der Gleichung gebildet haben:

$$2(C_6 H_5 . CN) + 2 H_2 O = (C_7 H_5 O)_2 . NH + NH_3.$$

Leider konnten wir nicht constatiren, ob sich die neue Verbindung schon bei der Einwirkung des eingangs genannten Säuregemisches auf Cyanbenzol, oder erst nach erfolgter Zugabe von Wasser bildet. Versucht man nämlich die zähe Masse vor Wasserzusatz mit einem passenden Lösungsmittel z. B. trocknem Chloroform auszuziehen so erhält man nur geringe Quantitäten von unzersetztem Cyanbenzol und ausserdem keinen anderen Körper in Lösung und es ist zweifelhaft ob überhaupt schon Dibenzamid gebildet ist und nur vom Säuregemische hartnäckig zurückgehalten wird, oder nicht. Die Ausbeute an Dibenzamid ist übrigens eine sehr gute und steht nicht weit hinter den theoretisch geforderten zurück.

Kocht man dasselbe mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und den Rückstand enthält, wie zu erwarten stand, benzoësaures Kali. Die aus dem Salze abgeschiedene Benzoësäure zeigte nach dem Umkrystallisiren und Sublimiren einen Schmelzpunkt von 120°.5 und gab bei der Verbrennung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.63	68.85
H	5.11	4.92.

Die Einwirkung von Kali erfolgt also nach folgender Gleichung:

$$(C_7 H_5 O)_2 . NH + 2 KHO = 2 C_7 H_5 KO_2 + NH_3.$$

Wir haben den Versuch, weil er mit eine Controle der Formel abgeben konnte, auch quantitativ ausgeführt.

1 Thl. Dibenzamid lieferte 0.0732 Thle. Ammoniak und 1.0841 Thle. Benzoësäure.

Die Theorie verlangt 0.0755 Thle. Ammoniak und 1.0844 Thle. Benzoësäure.

Endlich haben wir noch Metallderivate des Dibenzamids dargestellt. Wie voraus zu sehen war, lässt sich der mit Stickstoff verbundene Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzen. Dibenzamid löst sich schnell und vollkommen in verdünnten Aetzlaugen.

Wir verwendeten verdünnte, reine (aus Natrium dargestellte) Natronlauge, schüttelten in der Kälte mit einem Ueberschusse von Dibenzamid, filtrirten vom ungelösten Theile des letztern und concentrirten das Filtrat.

Alsbald erfüllte sich die Lösung mit hübschen, flimmernden Nädelchen, welche die reine Natriumverbindung darstellen. Beim langsamen Verdunsten erhielten wir sie auch in etwas massiveren, kurzen, verwachsenen Prismen. Die Verbindung ist auch in Aether löslich und krystallisirt daraus in zierlichen, baumartig verästelten Gebilden. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das bei 120° entweicht. Gefunden 3.61 pCt., berechnet 3.52 pCt.

Die trockne Substanz zeigte folgenden Gehalt an Natrium.

	Gefunden.	Berechnet für $(C_7 H_5 O)_2 N Na$.
Na	9.50	9.31.

Die wässrige Lösung vom Natriumdibenzamid giebt mit den verschiedensten Metallsalzen Niederschläge.

Die Silberverbindung, durch Fällen mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser oder schwach gelblicher, kaum krystallinischer Körper. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° zeigte er folgenden Silbergehalt.

	Gefunden.	$(C_7 H_5 O)_2 . N . Ag$
Ag	32.88	32.53.

Quecksilber-, Zink-, Blei-, Kupferdibenzamid, ähnlich wie die Silberverbindung dargestellt, sind käsige, bald krystallinisch werdende Niederschläge. Die erstgenannten sind weiss, die Kupferverbindung hellblau.

259. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I.

Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung.

Schon im Jahre 1870 erhielt ich im Berliner Universitätslaboratorium bei Einwirkung einer alkoholischen Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniumlösung auf α-Dinitrochlorbenzol ausserordentlich schöne, gelbrothe Nadeln, die sich, wie sich bei meinen Forschungen im Freiburger Laboratorium ergab, nur dadurch gebildet hatten, dass meine Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniumlösung mit Anilin verunreinigt war. Die gereinigten, rothgelben Nadeln schmolzen bei 155—156° und repräsentirten das von Conrad Clemm[1]) 1869

[1]) Journ. f. pr. Chem. 108, 319. — Ebendas. 109, 175.

bereits entdeckte Dinitrodiphenylamin. Ich bestätigte diese Thatsache dadurch, dass ich mir eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung bereitete und auf diese α-Dinitrochlorbenzol in offenen Gefässsen zur Einwirkung brachte. Bei dieser Operation erhielt ich vorzüglich zwei Körper, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol mit Leichtigkeit trennen liessen. Der leichtlöslichste war

$$\alpha\text{-Dinitrophenylanilin } HN\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{cases}.$$

Er krystallisirt, nach vollständiger Reinigung, in ziemlich langen, gedrungenen, gelbrothen Nadeln und schmilzt zwischen 156—157°. Bei den Analysen lieferte diese Substanz:

	Gefunden:	Berechnet:
C	55.7 pCt.	55.6 pCt.
H	3.6 -	3.4 -
N	16.5 -	16.2 -

Ausser dem α-Dinitrophenylanilin bildet sich bei Behandlung des α-Dinitrochlorbenzols mit gedachter Lösung ein in Alkohol schwerer lösliches, gelbes Pulver, welches erst bei 272—280° schmilzt. Bei der Verbrennung stellte sich heraus, dass dieser Körper am besten der Formel $C_6H_4(NO_2)_2S$ entspricht, dass es also wahrscheinlich

$$\alpha\text{-Dinitrophenylmercaptan } HS - C_6H_3(NO_2)_2$$

ist; denn es wurden

	gefunden:	berechnet:
C	38.1 pCt.	36.0 pCt.
H	2.2 -	2.0 -
N	14.0 -	14.0 -
S	17.1 -	16.0 -

Die Eigenschaften des α-Dinitrophenylhydrosulfids sind von mir durch weitere Forschungen festzustellen.

II.

Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf alkoholische Ammoniaklösung.

Wenn ich α-Dinitrochlorbenzol mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in Glasröhren einschloss und auf 100—130° erhitzte, so erhielt ich

$$\alpha\text{-Dinitrophenylamin } H_2N - C_6H_3(NO_2)_2,$$

dessen Schmelzpunkt zwischen 182—183° liegt. Das Clemm'sche[1]) Dinitranilin, auf ähnliche Weise erhalten, schmilzt bei 175°. Gott-

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1870, 170.

lieb[1]) hat durch Nitriren von Citraconanil ein Citracondinitranil erhalten, das beim Kochen mit Sodalösung in citraconsaures Natron und Dinitranilin zersetzt wird; der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 185°. Clemm glaubt nun, dass das Gottlieb'sche Dinitranilin mit dem seinen nicht identisch sei. Ich werde jedoch später zeigen, dass der Schmelzpunkt des α-Dinitrophenylamins, erhalten aus den verschiedensten Verbindungen, zwischen 180—181° liegt, und ich glaube deshalb, dass durch meine Versuche die Identität des Gottlieb'schen sowie des Clemm'schen Dinitranilins erwiesen ist. Der Schmelzpunkt meiner Substanz liegt in der Mitte und ich erkläre mir die Differenzen, die hier obwalten, dadurch, dass die verschiedenen Thermometer, mit denen die Schmelzpunkte festgestellt wurden, nicht auf Normalthermometer bezogen wurden.

Das von mir erhaltene α-Dinitrophenylamin zeigt zeigt alle Eigenschaften von Clemm's Dinitranilin; ich will nur noch hinzufügen, dass sich, wenn man diese Verbindung mit concentrirter Kalilauge längere Zeit kocht, Ammoniak entwickelt; sie setzt sich somit durch Beeinflussung dieser starken Base zu Dinitrophenolkalium $KO - C_6H_3(NO_2)_2$ um; dieselbe Verbindung entsteht, wie Clemm nachwies, durch Behandlung von α-Dinitrochlorbenzol mit Kaliumhydroxyd. Durch Salzsäure zersetzt, liefert sie ein genau bei 114° schmelzendes Dinitrophenol. Es ist nicht daran zu zweifeln, dass die Hydroxylgruppe des bei 114° schmelzenden Dinitrophenols, das Chloratom des α-Dinitrobenzols und die Amidogruppe des bei 180—181° schmelzenden α-Dinitrophenylamins denselben Platz am Kohlenstoffkern des Benzols einnehmen. — Sind nun die Speculationen von Theodor Petersen[2]) und anderen Chemikern richtig, so müssen die Nitrogruppen obiger Körper, die Chlor-, Hydroxyl- oder Amid-Stellung mit 1 bezeichnet, die Stellung 2 und 4 am Benzolkern einnehmen und wir haben somit jene Verbindungen als Ortho-Para-Nitrobenzolderivate anzusprechen. Das bei 53° schmelzende α-Dinitrochlorbenzol ist Orthoparanitrochlorbenzol, das bei 114° schmelzende Dinitrophenol ist Orthoparanitrohydroxylbenzol und das bei 180—181° schmelzende Dinitranilin ist Orthoparanitroamidobenzol und es enthält jede dieser Substanzen das Orthoparanitrophenyl-Radical; dasselbe existirt auch im α-Dinitrophenylanilin, sowie in dem von mir erhaltenen α-Dinitrophenylmercaptan, deren Structur wir am besten durch die Namen Orthoparanitrophenylanilin und Orthoparanitrophenylhydrosulfid andeuten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 17.
[2]) Diese Berichte VI, 368.

III.

Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf das Paramidotoluol. Darstellung des Orthoparanitrophenylparamidotoluols $HN\langle\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$.

Betropft man ein Gemenge, bestehend aus α-Dinitrochlorbenzol und festem Toluidin, mit Alkohol, so reagiren beide Körper schon in der Kälte auf einander; giesst man jedoch viel Alkohol darauf, so wird die Einwirkung in der Kälte sehr abgeschwächt. Lässt man ein Molekül α-Dinitrochlorbenzol auf zwei Moleküle Toluidin in kochendem Alkohol auf einander einwirken, so scheiden sich beim Erkalten schöne, rothgelbe Krystallnadeln von α-Dinitrophenyl-Toluidin (Orthoparanitrophenyl-Paramidotoluol) aus. Der Schmelzpunkt der gereinigten Krystalle liegt bei 137° C. Zur Bestätigung der Formel wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

0.3348 Grm. Substanz lieferten 0.05075048 Grm. N, d. h. 15.1 pCt. N.

Auf obige Formel wurden

berechnet:	gefunden:
15.3 pCt. N	15.1 pCt. N.

Die von den Nadeln gewonnenen Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft und mit Wasser extrahirt. Der Auszug reagirte stark sauer, gab, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, starke Reaction auf Salzsäure und schied auf Zusatz von verdünnter Kalilauge Toluidin ab. Die Umsetzung der in Wechselwirkung gebrachten Körper wird also durch folgende Gleichung repräsentirt:

$$2\,H_2NC_7H_7 + C_6H_3(NO_2)_2Cl = HN\langle\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} + HCl, H_2NC_7H_7.$$

Das Orthoparanitrophenyl-Paramidobenzol löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol, Aether und Eisessig, ebenso wird es sehr leicht von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der grösste Theil in gelben Massen aus, der Schmelzpunkt derselben liegt bei 136°. Der basische Character des Toluidins ist also durch die Aufnahme des Orthoparanitrophenyl-Radikals vollständig verloren gegangen. Der neuentstandene Körper ist unfähig, mit Säuren Salze zu bilden.

IV.

Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Benzidin. Darstellung des Mon-orthoparanitrophenyl-Benzidins

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4N\langle\begin{matrix} H \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

, sowie des

Di-orthoparanitrophenyl-Benzidins

$$\begin{array}{l} C_6H_4N\langle {}^{C_6H_3(NO_2)_2}_{H} \\ | \\ C_6H_4N\langle {}^{H}_{C_6H_3(NO_2)_2} \end{array}.$$

Die zweisäurige Benzidinbase wird wie das Toluidin und das Anilin schon in der Kälte von α-Dinitrochlorbenzol angegriffen, was man an der auftretenden rothbraunen Färbung ersehen kann, die sich einstellt, wenn man concentrirte alkoholische Lösungen vereinigt. Durch Kochen der Körper mit Alkohol wird die Umsetzung beschleunigt. Wenn man auf 2 Moleküle α-Dinitrochlorbenzol drei oder mehr Moleküle Benzidin einwirken lässt, so scheiden sich nach dem Erkalten der Lösung kurze, bläulich braunrothe Nadeln von Mono-α-Dinitrophenyl-Benzidin aus, dieselben kann man auf mechanische Weise durch Schlämmen leicht vom überschüssigen Benzidin trennen.

Da dieser neue Körper neutral ist, so kann man die überschüssige Benzidinbase auch durch eine Säure entfernen. Der Schmelzpunkt der braunblauen Nadeln liegt bei 245°. Vor der Analyse wurden sie bei 120° getrocknet. 0.3157 Grm. Substanz lieferten:

$$CO_2 = 0{,}7150\ \text{Gr.} = 0.195\ \text{Gr. C} = 61.7\ \text{pCt. C},$$
$$H_2O = 0.1390\ \text{-} = 0.0155\ \text{- H} = 4.8\ \text{- H},$$

berechnet wurden für diese Verbindung 61.7 pCt. C und 4.0 pCt. H.

Das beste Lösungsmittel für das Mono-α-Dinitrophenylbenzidin ist Eisessig; in demselben löst es sich in der Wärme mit Leichtigkeit auf und scheidet sich beim Erkalten in langen, bräunlichen Nadeln wieder aus. Wird der Körper in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt, so zeigen die sich ausscheidenden, citronengelben Flocken einen Schmelzpunkt von 245°. Das Mono-α-Dinitrophenylbenzidin hat also, wenngleich es eine noch unversehrte Amidgruppe hat, seinen basischen Character so gut wie gänzlich verloren.

Sowie sich dieser Körper nach der Gleichung

$$3\,C_{12}H_8(NH_2)_2 + 2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl =$$
$$2\,C_{12}H_8(NH_2)N\langle {}^{H}_{C_6H_3(NO_2)_2} + C_{12}H_8(NH_2)_2,\ 2\,HCl$$

bildet, so bildet sich Di-α-Dinitrophenylbenzidin nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}H_8N_2H_4 + 2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl =$$
$$C_{12}H_8\left\{\begin{array}{l} N\langle {}^{C_6H_3(NO_2)_2}_{H} \\ N\langle {}^{H}_{C_6H_3(NO_2)_2} \end{array}\right. + C_{12}H_8(NH_2)_2,\ 2\,HCl.$$

Dieser Körper wird erhalten, wenn man die nach obiger Gleichung berechneten und abgewogenen Mengen von Benzidin und α-Dinitrochlorbenzol mit Alkohol in Glasröhren einschmilzt und einer Temperatur von 100—150° aussetzt. Nach vierstündigem Erhitzen war die Umsetzung fast immer vollendet und es fanden sich nur noch wenig rothe Nadeln des Monoprodukts vor, die durch Schlämmen vom Hauptprodukt getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt des gelben, pulverförmigen Di-orthoparaphenylbenzidins liegt über 330° C.

Bei der Verbrennung lieferten 0.3186 Gr. Substanz: CO_2 0.645 Gr. = 0.1759 Gr. C = 55.2 pCt. C; berechnet wurden 55.8 pCt. C.

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist diese interessante Verbindung schwer löslich, concentrirte Schwefelsäure löst sie aber mit Leichtigkeit mit einer sehr schönen violetten Farbe auf, die ganz der Farbe einer rothstichigen Alizarinlösung gleicht, die man erhält, wenn Alizarin mit Kalilauge behandelt wird.

Um das Gesetz über die Beweglichkeit der Halogenatome in aromatischen Kohlenwasserstoffen genauer zu studiren, ist von mir bereits die Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Metanitranilin, auf das bei 180—181° schmelzende Dinitranilin, das Oxamid, Acetamid, Carbamid, Sulfocarbamid, Carbanilid, Sulfocarbanilid, sowie auf Dibromdiphenylharnstoff, Azobenzol, Azophenylen, Naphtalin und Anthracen eingehender untersucht worden; die erhaltenen Resultate gedenke ich in Bälde zu veröffentlichen.

Freiburg, den 20. Juni 1876.

---

260. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Ueber das Vorkommen der Bernsteinsäure in unreifen Trauben.

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten III, 974 machte der Eine von uns Mittheilungen über die Desoxalsäure, welche in mancher Beziehung der Ergänzung und Berichtigung bedürfen, die wir in Bälde zu veröffentlichen hoffen.

Am Schlusse jener Mittheilung wird angeführt, dass das erste Einwirkungsprodukt des Natriumamalgams auf Oxaläther wahrscheinlich Glyoxylsäure sei, welche, je nachdem zu 1, 2 und 3 Molekülen desselben 1 Molekül Wasserstoff tritt, sich in Glycol-, Trauben- oder Desoxalsäure verwandelt.

Diese Vermuthung fand ihre Bestätigung, indem es Debus (Ann. der Chemie und Pharmacie CLXVI, 109) gelang, unter den Einwirkungsprodukten von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Aethyloxalat Glycolsäure und Weinsäure nachzuweisen.

Da nun in dem unreifen Traubensaft von Erlenmeyer nnd Hoster (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie VII, 212) mit grosser Wahrscheinlichkeit Glycolsäure und Oxalsäure nachgewiesen wurden, da ferner Schwarz (Ann. der Chemie nnd Pharmacie LXXXIV, 83) Aepfelsäure darin fand, so schien es uns von Interesse, die Untersuchung nnreifen Traubensafts abermals in die Hand zu nehmen, nm besonders Glyoxyl- und Desoxalsäure, sowie andere mit den erwähnten Säuren in Beziehung stehende, aufzusuchen.

Zu dem Behufe wurden circa 50 Pfund Mitte Juni gepflückter Trauben gepresst, der ausgepresste Saft direkt in Kreide fliessen gelassen nnd nach vollendeter Neutralisation in der Kälte vom Unlöslichen abfiltrirt. Das braune Filtrat wurde, um durch Fällung von Proteinstoffen eine spätere Gährung zu verhindern, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren sofort auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedickt. Es resultirte eine dunkelbraune, zähe Masse; dieselbe ward mit heissem Wasser extrahirt und durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle gänzlich von Extractivstoffen befreit. Die so erhaltene, farblose Lösung hinterliess nach dem Verdunsten weisse, harte Krystallkrusten, die nach abermaligem Auflösen beim Verdunsten über Schwefelsäure in schön ausgebildeten Nadeln anschossen. — Unsere heutige Mittheilung beschränkt sich nur auf dieses lösliche Salz, das sich als Succinat erwies, die unlöslichen Salze werden Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Zur Gewinnnng der Säure wnrde aus dem Kalksalz theils das Silber- theils das Bleisalz dargestellt, dieselben mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abfiltrirt u. s. w. und die erhaltene rohe Säure durch Behandeln mit Thierkohle, Umkrystallisiren aus Alkohol nnd Aether gereinigt. Diese Säure krystallisirt in weissen, an der Luft unveränderlichen, sublimirbaren Krystallen, die bei 180° schmelzen. Eisenchlorid bringt in der Lösung des Kalksalzes einen hellbraunen, voluminösen Niederschlag hervor, Silbernitrat und Bleiacetat weisse, amorphe Niederschläge. Die Analyse ergab, wie die angeführten Eigenschaften vermuthen liessen, Bernsteinsäure.

0.2795 Grm. Substanz gaben 0.412 Grm. CO_2 n. 0.1355 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	40.48	40.20
H	5.08	5.39.

Analyse des Kalksalzes. (Der Wassergehalt wurde etwas zu gering gefunden, da das Salz längere Zeit über Schwefelsäure stand). Dasselbe ist neutrales Calciumsuccinat von der Formel $C_4H_4CaO_4 + 3H_2O$.

0.3967 Grm. Salz gaben 0.2585 Grm. $CaSO_4$ = 19.16 pCt. Ca

0.3467 - - verl. bei 200° 0.084 - = 24.43 - H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
Ca	19.04	19.16
H_2O	25.71	24.43.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, in dieser löslichen Parthie die gehoffte Säure aufzufinden, da die Trauben wahrscheinlich zu weit vorgeschritten waren. Wir werden sobald als möglich ganz junge Trauben, unmittelbar nach dem Verblühen des Weinstocks gepflückt, einer abermaligen Untersuchung unterwerfen. Es scheint uns besonders das Auffinden der Glyoxylsäure von Interesse, da, wenn dieselbe im unreifen Traubensafte constatirt wird, sich alsdann wohl mit ziemlicher Sicherheit ein Begriff der allmähligen Umwandelung der Kohlensäure in die andern Pflanzensäuren unter dem reducirenden Einflusse des Lichtes gewinnen liesse, eine Umwandelung, welche den in den Laboratorien gemachten Erfahren analog wäre. Kolbe und Schmidt, und Kolbe und Drechsel wiesen Ameisen- und Oxalsäure als erstes Reduktionsprodukt der Kohlensäure nach, es würde demnach, vom hypothetischen Kohlensäurehydrat ausgehend, sich nachstehende Stufenfolge in den Trauben vollziehen:

$$2(CH_2O_3) + H_2 = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + 2H_2O$$

$$C_2H_2O_4 + H_2 = \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{C_2H_2O_3} + H_2O$$

$$C_2H_2O_3 + H_2 = \underset{\text{Glycolsäure.}}{C_2H_4O_3}$$

$$2(C_2H_2O_3) + H_2 = \underset{\text{Weinsäure.}}{C_4H_6O_6}$$

$$C_4H_6O_6 + H_2 = \underset{\text{Aepfelsäure.}}{C_4H_6O_5} + H_2O$$

$$C_4H_6O_5 + H_2 = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + H_2O.$$

Lausanne, d. 15. Juni 1876.

---

261. H. Vohl: Ueber die Qualität der aus dem Inosit entstehenden Milchsäure.

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Entdecker des Inosits, Scherer, hat schon 1850 nachgewiesen, dass durch Einwirkung von faulendem Käse oder Fleisch auf Inosit, aus demselben Milch- und Buttersäure entstehen. Da Scherer auch mit der Untersuchung der Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) sich vielfach beschäftigt hat, und er die aus dem Inosit ge-

wonnene Säure schlechtweg „Milchsäure" nennt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass er dieselben als gewöhnliche Milchsäure (Gährungsmilchsäure) erkannt hat.[1])

Die von mir in den unreifen Früchten der Bohnen im Jahre 1856 entdeckte Zuckerart, welche ich damals „Phaseomannit" nannte[2]) wurde von mir später als identisch mit dem Inosit von Scherer erkannt.[3])

Zum Nachweis der Identität wurde auch das Verhalten des Phaseomannits zu faulendem Käse und Fleisch untersucht und in Uebereinstimmung mit Scherer Milch- und Buttersäure erhalten. Erstere war die gewöhnliche Gährungsmilchsäure und letztere offenbar durch eine weitere Zersetzung der Milchsäure resp. des milchsauren Kalkes entstanden.

Diesen Thatsachen gegenüber bemerkt Hilger:

> „Die nach Vohl bei der Gährung des Inosits in Berührung mit faulendem Käse auftretende Milchsäure ist nicht die gewöhnliche, sondern: „Paramilchsäure."[4])

Obgleich nun bezüglich der Unrichtigkeit der Hilger'schen Angabe kein Zweifel obwalten kann, insofern die Untersuchungen von Scherer vollständig zuverlässig sind und ferner meine Untersuchungen sich auch auf das betreffende Zinkoxydsalz erstrecken, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und seinen hohen Wassergehalt (über 18 pCt.) sofort als gährungsmilchsaures Salz zu erkennen gab, so habe ich es dennoch für zweckmässig erachtet nochmals die aus dem Inosit entstehende Milchsäure einer tiefer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Es wurden 250 Gr. Inosit in 2 Liter Wasser gelöst und unter Zusatz von faulendem Käse und geschlämmter Kreide, bei einer Temperatur von circa + 25 bis 28° R. sich selbst überlassen. Dies Gemenge gerieth alsbald unter starker Kohlensäureentwickelung in Gährung und erstarrte zuletzt zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk. Unterbricht man alsdann die Gährung nicht, so bildet sich aus dem milchsauren Kalksalze, buttersaures Salz.

---

[1]) Annalen d. Chem. und Pharm. LXXIII, 322; im Auszug Journ. f. pract. Chem. L, 32; Pharm. Centralblatt 1850, 422; Journ. d. pharm. et d. chim., serie III, XVIII, 71; Jahresber. von Liebig & Kopp 1850, 538.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. XCIX, 125; im Auszuge Jour. f. prakt. Chem. LXIX, 299; Ann. d. chim. et d. physique, serie III, XLVIII, 380; Arch. d. scienc. phys. et naturelles XXXIII, 153; Jahresber. v. Liebig & Kopp 1856, 667.

[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. CI, 50; im Auszuge Chem. Centralbl. 1857, 356; Journ. f. prakt. Chem. LXX, 489; Arch. d. scienc. phys. et natur. XXXIV, 159; Jahresber v. Liebig & Kopp 1856, 668.

[4]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 160, 333; Jahresber. d. Fortschr. d. Chem. v. Alex. Naumann, 1871, 799.

Die breiige Masse wurde unter Zusatz von Wasser und Thierkohle aufgekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirte der milchsaure Kalk heraus, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle vollständig rein erhalten wurde.

Das reine Kalksalz ergab bei der Analyse niemals weniger wie 29 pCt. Krystallwasser.

2.568 Gr. Kalksalz ergaben 0.747. Wasser = 29.080 pCt.
3.188 - - - 0.928 - = 29.109 pCt.

also im Mittel 29.0985 pCt. Wasser.

Der gährungsmilchsaure Kalk enthält 29.2207 pCt. Krystallwasser, wohingegen das paramilchsaure Salz nur 21.7210 pCt. enthält.

Aus dem Kalksalze wurden nun nach zwei Methoden das Zinksalz dargestellt.

Zuerst wurde eine wässerige Lösung des milchsauren Kalkes mit einem Ueberschuss von neutralen Chlorzink versetzt. Es entstand sofort ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von milchsaurem Zinkoxyd, welcher durch Abfiltriren gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, gereinigt wurde.

Ein anderer Theil des milchsauren Kalkes wurde durch Oxalsäure zerlegt und die freie Milchsäure durch Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Säure mit Zinkoxyd neutralisirt und das schwerlösliche Salz wie erwähnt gereinigt. Beide Salze ergaben niemals weniger wie 18 pCt. Krystallwasser.

3.665 Gr. Zinksalz ergaben 0.662. Wasser = 18.062 pCt.
3.896 - - - 0.706 - = 18.146 pCt.

Das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure enthält 18.1781 pCt. Krystallwasser und das untersuchte Salz im Mittel 18.104 pCt. Das paramilchsaure Zinkoxyd enthält nur 12.9011 pCt. Wasser und ist in kaltem und heissem Wasser leichtlöslich, wohingegen das untersuchte Salz in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ist und demnach dem gährungsmilchsauren Zinkoxyd entspricht.

Die Schwerlöslichkeit des paramilchsauren Zinkoxyds ist ein vortreffliches Mittel die beiden Milchsäuren von einander zu unterscheiden und zu trennen.

Eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von paramilchsaurem Kalk giebt mit einer ziemlich verdünnten (10 pCt.) Chlorzinkauflösung niemals einen krystallinischen Niederschlag, wohingegen eine derartige Auflösung von gährungsmilchsaurem Kalk sofort einen krystallinischen Niederschlag ergiebt.

Das erhaltene Kalksalz wurde auch mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure der Destillation unterworfen und das saure Destillat mit Bleioxydhydrat im Ueberschuss digerirt. Es entstand neben einem starken, weissen Niederschlag eine stark alkalische, blei-

haltige Flüssigkeit, welche bei näherer Untersuchung sich als eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd ergab. Der Niederschlag mit Wasser längere Zeit gekocht, ergab nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, die ein Bleisalz in glänzenden Nadeln absetzte, welches sich bei der Analyse als ameisensanres Bleioxyd ergab.

Der bei der Oxydation mit chromsaurem Kali nnd Schwefelsäure resultirte Rückstand enthielt nach der genauen Untersuchung desselben auch keine Spnr von Malonsäure. Durch das Auftreten der Essig- und Ameisensäure als Oxydationproduct des milchsauren Kalkes und der Abwesenheit der Malonsäure wird wiederum unzweifelhaft die Gegenwart der Gährungsmilchsäure dargethan.

Wenn die Hilger'sche Angabe richtig wäre, so sieht man nicht ein, warum man im Sauerkraut nnd den eingemachten Bohnen keine Paramilchsäure gefunden hat, da doch der Weisskohl sowohl wie die Bohnen Inosit enthalten, der bei der Gährung in Milchsäure übergeführt wird. Aber weder Liebig noch andere Chemiker, welche die Säuren des Sauerkrauts und der eingemachten Bohnen genau untersuchten haben niemals auch nur eine Spur von Paramilchsäure aufgefunden.

Cöln, 12. Juni 1876.

262. H. Vohl: Zusammensetzung des ocherartigen Quellenabsatzes der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel.

(Eingegangen am 19. Juni; verl. in d. Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Der ocherartige Quellenabsatz der Mineralqnelle bei Birresborn hat getrocknet eine schöne, lederbraune Farbe.

Er wurde zuerst mit destillirtem Wasser ausgesüsst und alsdann bei 100° C. getrocknet, nach Abzug der fremden in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile, welche 22.7837 pCt. betrugen, ist seine Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen:

Eisenoxyd	83.2535
Kalk (Kohlensanr.)	3.7414
Magnesia (Kohlensaur.)	1.3283
Thonerde	0.0318
Manganoxydul	0.0665
Kieselsäure	0.8407
Phosphorsäure	2.5324
Arsenige Säure	1.3388
Lithion	Spuren
Kupferoxyd	Spuren
Wasser und org. Substanz (Als Verlust berechnet)	6.8996
	100.0000.

Cöln, 17. Juni 1876.

263. Anton Fleischer: Zur Frage über die Structur der Cyansäureverbindungen.

(Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem Aufsatze „Ueber Cyansäureverbindungen“[1]) habe ich auf Grund der glatten Umwandlung des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums in Harnstoff respective in das intermediäre Produkt cyansaures Ammonium, den Schluss gefolgert, dass dem oxysulfocarbaminsauren Ammonium die Formel $CO\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ SNH_4 \end{matrix}\right.$ beigelegt werden muss und folglich die erhaltene cyansaure Verbindung der Isocyansäure Reihe $CO = NNH_4$ angehört.

Dem entgegen hat Hr. Claus[2]), sich auf die leichte Entschwefelung des Sulfoharnstoffs stützend, seine Ansicht dahin ausgesprochen, „dass der umgekehrte Schluss zu Gunsten der Formel $CS\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \end{matrix}\right.$ mindestens ebenso gerechtfertigt erscheint“; dass er ferner den von mir versuchten experimentellen Belag für die Entscheidung der Formeln des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums resp. cyansauren Ammonium's, nicht als solchen anerkennen kann.

Zuvörderst muss ich bemerken, dass ich das Beispiel von der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs für vorliegenden Fall nicht sehr glücklich gewählt betrachte. Ich hatte nämlich in meinem erwähnten Aufsatze nicht im Entferntesten behauptet, dass Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel offenbar in doppelter Bindung enthalten ist,[3]) überhaupt nicht entschwefelt werden könnten; ähnliche Fälle zu citiren dürfte wohl nicht besonders schwierig sein.

Bei Verbindungen aber mit so grundverschiedenen chemischen Eigenschaften, wie sie Sulfoharnstoff und oxysulfocarbaminsaures Ammonium besitzen, kann man füglich aus analogem Verhalten gegen Entschwefelungsmittel, sicher nicht auf gleiche Structur schliessen.

Uebrigens sind leichte Entschwefelung und reichliche Ausbeute keineswegs die einzigen Gründe, aus denen ich mich vollkommen berechtigt fühlte, meine Schlüsse zu machen. Ich muss gestehen, dass ich die hierhergehörige Begründung damals unvollkommen behandelte, indem ich sie in erwähnter Abhandlung theilweise nur andeutete, theil-

---

[1]) Diese Berichte IX, S. 436.
[2]) Diese Berichte IX, S. 723.
[3]) An demselben Kohlenstoffatom.

weise aber gänzlich verschwieg, und zwar absichtlich aus dem Grunde, weil ich mir das ausgedehnteste Studium in dieser Richtung vorbehielt.

Zuerst will ich nun die schon flüchtig angedeuteten Gründe hervorheben.

Oxysulfocarbaminsaures Ammonium wird an feuchter Luft oder überhaupt bei Anwesenheit von Wasser (unter Aether z. B.) sehr bald gelb, es entsteht Schwefelammonium und Ammoniak entweicht, offenbar nach der Formel:

$$C \begin{cases} NH_2 \\ O \\ SNH_4 \end{cases} + H.OH = H.H_4NS + CO_2 + NH_3;$$

wollte man diese leichte Zersetzung mit der anderen Formel erklären, so müsste man ähnlich wie beim Entschwefeln des Sulfoharnstoff annehmen, der doppeltgebundene Schwefel würde durch Sauerstoff ersetzt

$$C \begin{cases} NH_2 \\ S \\ ONH_4 \end{cases} + H_2O = H_2S + 2H_3.N + CO_2$$

oder aber man müsste annehmen, das Oxysulfocarbaminsaure Ammon zerfiele in seine Generatoren

$$\left| C \begin{cases} NH_2 \\ S \\ O \end{cases} \right| .NH_4 = COS + 2NH_3$$

Kohlenoxysulfid und Ammoniak, welche dann in Gegenwart von Wasser bekanntlich Schwefelammonium geben.

Es wird wohl unbestritten wahrscheinlicher sein, dass unter sonst gleichen Umständen, der einfach an Kohlenstoff gebundene Schwefel leichter ersetzt oder angegriffen wird, wie der doppelt gebundene; fürs Zweite ist es aber nicht wohl einzusehen, weshalb bei gewöhnlicher Bildungstemperatur das Salz in seine Generatoren zerfiele.

Kretzschmar erhielt[1]) beim Erhitzen des oxysulfocarbaminsauren Ammons in geschlossenen Röhren nur Harnstoff, beim Erhitzen der wässerigen Lösung keine Spur von Rhodanammonium.

Nun hat aber Salomon in seinen ausführlichen Arbeiten über Schwefelkohlensäureäther[2]), die in genetischer Beziehung unserer Verbindung vergleichbar sind, gefunden, dass die CS - Gruppe enthaltenden stets Rhodanammon liefern, während die CO enthaltenden selber nicht, sondern Harnstoff oder Urethan.

[1]) Journ. f. pract. Chemie Bd. VII, S. 475.

[2]) Journal f. pract. Chemie Bd. VI, S. 433, Bd. VIII. S. 114.

Bender[1]) erhielt durch Einleiten von COS in weingeistige Kalilösung ein Salz von der Zusammensetzung $KCO_2SC_2H_5$, aus welchem Salomon[2]) durch Behandlung mit BrC_2H_5 den entsprechenden Aethyläther erhielt, welcher genau die Eigenschaften des

$$CO\langle^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$$

zeigt, folglich das genannte Kalisalz die Formel:

$$CO\langle^{OC_2H_5}_{SK}$$

besitzt. Die Bildung dieses Salzes erfolgt nun offenbar dadurch, dass der doppeltgebundene Schwefel des COS angegriffen wird, er wird aufgerichtet möchte man sagen. Salomon kommt zu derselben Schlussfolgerung indem er die Resultate der Zersetzung der Xanthogensäureäther durch KHO zusammenfasst. Er sagt, es scheint beinahe als wenn der Aether bei der Reaction in Kohlenoxysulfid und seinen anderen Componenten zerfiele und das freiwerdende COS sich sofort mit dem vorhandenen Kaliumäthylat zu dem Salze

$$CO\langle^{OC_2H_5}_{SK}$$

vereinigte.

Bei der Bildung des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums ist nun der Vorgang sehr wahrscheinlich der nämliche. Durch das NH_3 wird der doppelt gebundene Schwefel angriffen, er wird zuerst aufgerichtet

$$CO\langle^{NH_2}_{SH}$$

, alsdann bildet sich durch überschüssiges Ammoniak das Ammonsalz.

Schliesslich noch ein Argument.

Ueber die Constitution des oxysulfocarbaminsauren Ammons wird wohl ohne Gegenrede die Darstellung eines seiner Aether Aufschluss geben.

Den zwei möglichen isomeren Ammonsalzen entsprechen z. B. zwei isomere Aethyläther

$$CO\langle^{NH_2}_{SC_2H_5} \quad \text{und} \quad CS\langle^{NH_2}_{OC_2H_5}$$

die beide schon dargestellt, und deren Eigenschaften bekannt sind.

Die erstere Verbindung wurde von Salomon[3]) durch Einwirkung von $CO\langle^{Cl}_{SC_2H_5}$ auf NH_3 erhalten; die andere ist das längst bekannte sogenannte Xanthogenamid.

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 148, S. 138.
[2]) Journal f. pract. Chem. Bd. VI, S. 441.
[3]) Journal f. pract. Chem. Bd. VII, S. 256.

Hat also oxysulfocarhaminsaures Ammoninm die von mir behauptete Formel, so muss, gemäss der Gleichung

$$CO\begin{cases}NH_2\\ S\,\overline{NH_4 + Br}\,C_2H_5\end{cases} = CO\begin{cases}NH_2\\ SC_2H_5\end{cases} + H_4NBr,$$

die von Salomon Carbonylsulfäthylamin genannte Verbindung entstehen, im anderen Falle aber gemäss der Gleichung

$$CS\begin{cases}NH_2\\ O\,\overline{NH_4 + Br}\,C_2H_5\end{cases} = CS\begin{cases}NH_2\\ OC_2H_4\end{cases} + H_4NBr,$$

das längst bekannte Xanthogenamid.

Werden beide Körper, das Ammonsalz und Bromäthyl, in geschlossenen Röhren, oder auch nur in festgeschlossenen Flaschen im Wasserhade erhitzt, so resultirt ein Körper, der alle Eigenschaften des $CO{NH_2 \atop OC_2H_5}$ zeigt. Er ist in kaltem Wasser nicht löslich, jedoch in heissem wie anch in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 108°, Salomon fand ihn zwischen 107—109°. Xanthogenamid schmilzt bei 38°.

Die Lösung desselhen giebt mit schwefelsanrem Knpfer einen selbst beim Kochen nnveränderlichen, gelblich weissen Niederschlag.

Salpetersaures Silber erzeugt ein weisses, sich nicht schwärzendes Präcipitat. Mit Platinchlorid entsteht in der Wärme ein gelber Niederschlag.

Nach alledem ist der Körper unstreitig $CO\begin{cases}NH_2\\ SC_2H_5\end{cases}$

folglich das Ammonsalz $CO\begin{cases}NH_2\\ SNH_4\end{cases}$.

Ich hatte also Grund die leichte Entschwefelnng in diesem Falle, nicht aber in einem jeden beliebigen, der einfachen Bindung des Schwefels zuznschreiben. Ich fühle mich anch bei dieser Gelegenheit berechtigt, den hier gezogenen Schluss auf das dem oxysulfocarbaminsanrem Ammoninm in allen Stücken, Bildungsweise, chemischen Eigenschaften nnd folglich anch chemischer Strnctur, so nahe verwandte snlfocarhaminsanre Ammonium auszudehnen.

Dieser Körper entsteht hekanntlich genau so wie der frühere, dnrch Einwirkung von CS_2 und NH_3, seine Structur ist wohl ohne Zweifel $CS\begin{cases}NH_2\\ SNH_4\end{cases}$.

Dieser Körper lässt nnn in alkoholischer Lösung an der Lnft ein Atom Schwefel fallen, welcher in Krystallen anschiesst. Dnrch Quecksilberoxyd lässt sich dieser Körper ebenfalls sehr leicht ent-

schwefeln, in beiden Fällen also genau wie die Oxyverbindung. Es entsteht bei dieser Reaction ein Rhodanammon, das durch Quecksilberoxyd wenigstens unter gleichen Umständen nicht entschwefelt werden kann.

Der ausgeschiedene Schwefel ist nach Obigem höchst wahrscheinlich der einfach gebundene und dem entstehenden Rhodansalz kommt wohl die Formel $CSNNH_4$ zu.

Nach dem was ich hier für die Structur des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums vorgebracht habe, ist wohl die Structur des bei seiner Entschwefelung bei niedriger Temperatur und in reichlicher Menge entstehenden cyansauren Ammoniums ohne Wiederrede

$$C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NNH_4 \end{matrix};$$

der hieher bezügliche „umgekehrte Schluss" des Hrn. Claus ist allso keineswegs ebenso berechtigt als dieser mein directer, das citirte Beispiel hat füglich als Gegenbeweis keinen Werth.

---

264. Anton Fleischer: Ueber Bildung von Azoverbindungen.

(Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 19. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Azoverbindungen bilden sich bekanntlich durch Reduction oder Oxydation von Nitro- resp. Amidoverbindungen des Benzols. Gemäss den Gleichungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5N\boxed{O_2} \\ C_6H_5N\boxed{O_2} \end{matrix} + \begin{matrix} \boxed{H_4} \\ \boxed{H_4} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5N \\ \vdots\vdots \\ C_6H_5N \end{matrix} + 4H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5N\boxed{H_2} \\ C_6H_5N\boxed{H_2} \end{matrix} + \begin{matrix} \boxed{O} \\ \boxed{O} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5N \\ \vdots\vdots \\ C_6H_5N \end{matrix} + 2H_2O$$

wird nun die charakteristische Stickstoffbindung derselben an zwei verschiedenen Molekülen angehörigen Stickstoffatomen bewerkstelligt. Es drängte sich die Frage auf, ob wohl die Azobindung an zwei demselben Moleküle angehörigen Stickstoffatomen bewirkt werden könne. Zu diesem Zwecke schienen mir die Anilide der CO_2, CS_2 und der Oxalsäure besonders geeignet.

An den Verbindungen, welchen unzweifelhaft die Formeln

$$CO\begin{matrix} \nearrow NHC_6H_5 \\ \searrow NHC_6H_5 \end{matrix}, \quad CO\begin{matrix} \nearrow NHC_6H_5 \\ \searrow NHC_6H_5 \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ \vdots \\ CONHC_6H_5 \end{matrix},$$

beigelegt werden müssen, sollten meiner Ansicht nach die nicht aromatischen Säurereste leicht wegoxydirt werden können, wodurch dann Azo- resp. Azoxyverbindungen entständen.

Bis jetzt habe ich nur den so leicht darstellbaren Diphenylsulfoharnstoff in dieser Richtung untersucht, wobei sich die Richtigkeit meiner Voraussetzung ergab.

Bei Anwendung reiner Oxydationsmittel wie CrO_3, $HMnO_4$, konnte ich nicht zum Ziele gelangen (siehe weiter unten), wohl dagegen bei Anwendung von Salpetersäure.

Wird Diphenylsulfoharnstoff in concentrirte, rauchende Salpetersäure, wenn auch in sehr kleinen Portionen gegeben, so ist die Einwirkung sehr energisch. Nach dem Eintragen wird die resultirende, rothe Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei eine bedeutende Quantität einer gelben Nitroverbindung gefällt wird.

Wird diese getrocknet und dann mit kochendem Alkohol behandelt, so löst sich ein Theil darin auf, ein anderer ist darin fast unlöslich.

Aus dem in Alkohol löslichen Theile, konnte ich bis jetzt noch keine wohl charakterisirte Verbindung erhalten, der unlösliche Theil hingegen löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure auf, aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Stehen kleine, gelbe Krystalle aus. Selbe sind in Alkohol schwer, doch etwas löslich.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen in Einigem mit dem von Schmidt beschriebenen Trinitroazoxybenzol, den analytischen Resultaten zufolge ist aber der Körper

Tetranitroazoxybenzol $C_{12} H_6 (NO_2)_4 N_2 O$.

	Gefunden.	Berechnet für Tetranitroazoxybenzol.	Für Trinitroazoxybenzol
C	38.18	38.09	43.22
H		1.58	2.10
N	22.60	22.22	21.02
O	—	—	—

Die ausführliche Untersuchung dieses Körpers und namentlich seiner Reductionsprodukte, so wie des in Alkohol löslichen Theiles, werde ich seiner Zeit mittheilen.

Ob sich $CO\begin{matrix} \diagup NH C_6 H_5 \\ \diagdown NH C_6 H_5 \end{matrix}$ gegen Salpetersäure ähnlich verhält, möchte ich nicht behaupten, bei einer Vorprobe zeigte sich eine bei weitem nicht so energische Einwirkung.

Durch Chromsäure oder Uebermangansäure wird der Diphenylsulfoharnstoff in ganz anderem Sinne zersetzt. Es scheinen sich beträchtliche Mengen Phenylsenföl und Diphenylharnstoff zu bilden. In Betreff der letzteren Verbindung muss ich bemerken, dass der Schmelzpunkt in vielen Versuchen bei 228° lag.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Besonders interessant schien mir die Einwirkung der Schwefelsäure auf diese Verbindungen zu sein. Kekulé[1]) sagt, dass alle Anilide bei Einwirkung der Schwefelsäure die sog. Sulfanilsäure, Amidobenzolsulfosäure $C_6H_4(NH_2)SO_3H$, liefern.

Wenn nun Schwefelsäure ähnlich wie oben die Salpetersäure wirkt, was doch von Vorneherein nicht unwahrscheinlich wäre, so sollte, wenn schon kein Sulfoderivat der Azoverbindung, doch im Sinne der folgenden Gleichung die Bildung der eigentlichen Sulfanilsäure erfolgen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5HN \\ \qquad\qquad CS + O \\ C_6H_5HN \end{array} \begin{array}{l} SO_3H \\ H \\ OH \\ SO_3H \end{array} = 2C_6H_5HN - SO_3H + COS + H_2O.$$

Wird Diphenylsulfoharnstoff in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so löst er sich beim gelinden Erhitzen auf, bei etwas stärkerem Erhitzen entbinden sich Gase, in denen ich neben SO_2 reichliche Mengen COS constatirte. Wird nun die Masse in Wasser gegossen, so verwandelt sie sich nach circa 2 Tagen in einen Brei von Krystallen, die wohl Amidobenzolsulfosäuren sein können; als ich aber die Masse, mit Wasser behandelt, sogleich mit $BaCO_3$ sättigte und die filtrirte Flüssigkeit eindampfte, blieben nur sehr kleine Quantitäten eines Bariumsalzes zurück; als ich endlich die Reactionsmasse sogleich nach Aufhören der Gasentwickelung mit Wasser verdünnte und die Lösung mit Kaliumhydrat sättigte, so schied sich eine reichliche Menge eines öligen Körpers ab, der alle Reactionen des Anilins zeigt. Höchst wahrscheinlich entstand daher zuerst die Sulfanilsäure, die bei der Sättigung in Anilin und Kaliumsulfat zerfiel.

$$C_6H_5HN - \underline{SO_3H + KO}H = KHSO_4 + C_6H_5NH_2$$

Der beobachteten Bildung der Amidobenzolsulfosäure bei dieser Reaction (Hofmann) ginge daher die Bildung der Sulfanilsäure voran, welche letztere beim langen Stehen unter Wasseraufnahme in Anilin und Schwefelsäure zerfällt,

$$C_6H_5HN - \underline{SO_3H + HO}H = C_6H_5NH_2 + H_2SO_4,$$

welche Produkte dann Amidobenzolsulfosäure gäben.

[1]) Lehrbuch d. org. Chem., Bd. III, S. 208.

Es ist nahe stehend, die Monophenylharnstoffe der CO_2, CS_2 von der Formel:

$$CO\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}, \quad CS\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} \text{ u. s. w.}$$

in ähnlicher Richtung zu studiren, denn verliefe z. B. die Einwirkung der Salpetersäure ähnlich wie oben, so dürfte man die Bildung von Nitroderivaten der Diazoverbindungen erwarten.

Für jetzt möchte ich noch bemerken, dass ich für diesen Zweck grösserer Mengen des $CO\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$ bedurfte, das ich nach folgendem Vorgange sehr leicht darstelle.

Nach Baeyer lässt sich der Diphenylharnstoff leicht nach Gleichung

$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_3$$

darstellen, ich liess nun die Hälfte des Anilins auf Harnstoff in geschlossenen Röhren einwirken, und bekam reichliche Mengen eines in warmen Wasser leicht löslichen, bei 141—143 schmelzenden, säulenförmig krystallisirenden Körpers, der den Analysen nach Monophenylharnstoff ist.

Alle hier angedeuteten Vorgänge gedenke ich ausführlich zu studiren, mit vorliegender Mittheilung wollte ich mir dies Studium ungestört sichern.

---

265. Anton Fleischer: „Ueber Schwefelsäure-Quellen" auf dem Porjáer Büdösberge und die „Büdöshöhle".

(Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der „Büdösberg" zwischen Háromsrék und dem Fehérer Comitat, eines Theils nach Süden dann westlich sich ausdehnend, dominirt in einer Höhe von 1140 Metern die nahe Umgebung. Der westliche Bergrücken besteht fast ganz aus Trachitgestein und wird von drei Seiten vom Karpathensandstein begrenzt.

Ohne einer eingehenderen Mittheilung vorgreifen zu wollen, will ich jetzt nur der „Schwefelsäure-Quellen" und der „Höhlengase" gedenken.

Südöstlich von der Büdöshöhle in einer gegenseitigen Entfernung von circa 75 Meter treten diese merkwürdigen Quellen zu Tage.

Ich habe deren drei constatiren können und untersuchte namentlich die sogenannte „kl. Alaunquelle", „obere Alaunquelle" und „untere

Alaunquelle". Auf einer kaum ein paar Quadratfuss grossen Oberfläche sprudeln sie hervor, deren Spiegel durch die massenhaft sich entwickelnden Gase in starkem Wallen gehalten wird. Schon der blosse Geschmack liess mich die freie Säure erkennen, bei der unteren Quelle besonders war er dermassen sauer, dass die Zähne vollkommen stumpf wurden.

Die hervortretenden Gase bräunten weder Silber- noch Bleipapiere, Lakmus wurde vom Wasser stark geröthet. Mit Asche zusammengebracht brausten die Wasser stark. Ein paar Cubikcentim. eingedampft, und dann mit Zuckerpulver gelinde erwärmt, schwärzten letzteres bedeutend. Mit Chlorbarium entstand ein reichlicher Niederschlag. Alle drei Quellen zeigten diese Reactionen übereinstimmend, folglich enthalten sie „freie Schwefelsäure".

Die anderen Hauptbestandtheile, ebenfalls an Ort und Stelle ermittelt sind: Aluminumoxyd, Eisenoxydul, wenig Kalk. Mit Silbersalpeter erstand kein Niederschlag.

Die „Büdöshöhle" befindet sich am südwestlichen Abhange des Büdösberges, in einer Höhe von 1071 Meter. Es sind noch zwei andere hier nicht weiter zu berücksichtigende Höhlen unweit von ersterer vorhanden.

In dieser Höhle sammeln sich an verschiedenen Stellen hineinströmend, die Gase, die darin im Laufe des Tages eine variirende Höhe 1.50 — 1.90 Met. einnehmen. Schwefelwasserstoffgeruch konnte nur ausnahmsweise manchmal in geringer Menge und zwar entfernter von der Höhle, darin aber gar nicht, wahrgenommen werden.

Die Temperatur der Höhle ist bedeutend niedriger als die der äusseren Luft, variirt aber unter sonst gleichen Bedingungen weniger als letztere.

Trotzdem, dass in der Höhle kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar war, wurden doch silberne und kupferne Gegenstände gebräunt, Silber- und Bleipapiere schwärzten sich augenblicklich.

Die Gase wurden aus einer der innersten Oeffnung durch Glasröhren mittelst eines Aspirators durch sauere später durch ammoniakalische Silberlösung geleitet und zwar während der gleichen Zeit, in beiden Fällen erstanden scheinbar gleiche Mengen der Niederschläge. Selbe waren in beiden Fällen, trotzdem dass die Gase gegen 10 Minuten durchgeleitet waren, sehr gering. Die nämliche Erscheinung zeigte sich auch bei Anwendung anderer Metallsalze. Dies würde nur die Anwesenheit von H_2S und nicht auch des COS zeigen. In Barytwasser geleitet, entstand ein sehr starker Niederschlag. In ammoniakalischem Chlorbaryum entsteht ebenfalls ein starker Niederschlag, der, oxydirt, sich vollkommen auflöste. Das mit dem Gase

gesättigte Wasser gab weder mit Zinnchlorür noch mit Wasserstoff im Entstehungszustande Reaction, woraus auf die Abwesenheit der schwefligen Säure geschlossen wird.

Mit Kaliumhydrat behandelt, wird das Gas nicht vollkommen absorbirt, was auf Anwesenheit von Luft zeigt.

Aus Vorstehendem folgt nun, dass die Gase in vorwiegender Menge aus Kohlensäure neben wenig Schwefelwasserstoff und Luft bestehen.

Die Wände der Höhle sind in der Höhe bis zu der die Gasschicht reicht, mit einem gelben Ueberzuge bekleidet, der nichts Anderes als Schwefel ist.

Dieser Schwefel stammt ganz gewiss aus dem Schwefelwasserstoffe, woraus ihn die vorhandene Luft abscheidet. Ferner findet sich auf den Wänden dieser Höhle, aber nur sporadisch, in kleineren Quantitäten Alaun. In einer anderen von dieser südlich, circa 200 Meter weit entfernten, der sogenannten „Alaunhöhle", welche viel kleiner ist und auch ungleich weniger Gase enthält, so dass es den Anschein hat als befände sie sich im Aussterben — in dieser Höhle sind die Wände im Gegentheil ganz mit Alaun überzogen, wogegen Schwefel gänzlich mangelt. Die Bildung dieses Alauns entsteht nun ganz gewiss durch folgenden Process.

Aus dem Schwefelwasserstoffe der Gase scheidet zuerst der Sauerstoff der Luft den Schwefel ab, der in Folge der vorhandenen Feuchtigkeit nach und nach zu Schwefelsäure oxydirt wird. Dies kann auch direct bewiesen werden, da auf dem Gesteine freie Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Die enstandene Schwefelsäure löst nun die Thonerde und Alkalien des Trachitgesteines auf, damit Alaun bildend.

Gestützt wird diese Ansicht eben durch das oben erwähnte reichliche Vorkommen des Alauns in der sog. „Alaunhöhle", da hier die Wände und der ausgeschiedene Schwefel der oxydirenden Wirkung der Luft vollkommen ausgesetzt sind.

Von der Decke der Höhle tröpfelt beständig eine Flüssigkeit herab, welche, aufgefangen, als vielfach angewandte Volksmedicin gegen Augenleiden in der weiten Umgebung benützt wird.

Diese Flüssigkeit — die zweifelsohne ihren Ursprung den atmosphärischen Niederschlägen verdankt, die auf der äussern Decke sich sammelnd, langsam durch die Spalten derselben durchsickern — enthält folgende Bestandtheile:

Alaun, Eisen (Oxyd und Oxydul), Kalk, Chlor, Kohlensäure und „freie Schwefelsäure".

Das Vorkommen der freien Schwefelsäure in diesem „Tropfwasser" ist schon darum von besonderer Wichtigkeit, da dadurch der Ursprung der freien Säure in den oben genannten Quellen angedeutet wird.

Die hier gegebene Erklärung erfordert aber die Kenntniss des Trachitgesteines sowohl in frischem als auch in zersetztem Zustande. Diese Untersuchungen, sowie genaue Erforschung der aufgefangenen Gase und der „schwefelsauren Quellen", sowie auch die nöthigen geologischen Daten werden den Gegenstand einer ausführlicheren Publication bilden.

266. Wilhelm Möslinger: Ueber das ätherische Oel der Früchte von Heracleum sphondylium und einige neue Octylderivate.

Mittheilung aus dem Laborat. d. pharmaceutischen Institutes der Univ. Breslau.
(Eingegangen am 15. Juni 1876; verl. i. der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Jahre 1869 hat Theodor Zincke[1]) das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* untersucht und dabei das interessante Resultat erhalten, dass es fast ausschliesslich aus dem Essigsäure- und Capronsäureester eines primären Octylalkohols besteht, der später, und zwar vorzüglich durch die trefflichen Arbeiten Schorlemmer's als der primär-normale Alkohol erkannt wurde. Seitdem haben auch Franchimont und Zincke[2]) in dem Oele von *Heracleum giganteum* und Van Renesse[3]) in demjenigen von *Pastinaca sativa* Ester desselben Octylalkohols gefunden.

Durch die Liberalität des Herrn Poleck bin ich im December 1874 in den Besitz einer sehr ansehnlichen Menge (1163 grm.) des ätherischen Oeles der Früchte von *Heracleum sphondylium* gelangt, anfänglich mit der Aufgabe betraut, Herstellung und Eigenschaften noch unbekannter, normaler Octylverbindungen zu studiren.

Als indessen schon die fractionirte Destillation des Oeles Resultate ergab, welche von denjenigen Zincke's nicht unwesentlich abwichen, richtete ich mein Augenmerk auch auf die Ermittelung der Zusammensetzung des Oeles selbst und stellte zu diesem Zweck eine eingehende Untersuchung desselben an. Um mich davon zu überzeugen, ob die Oele verschiedner Jahrgänge bei demselben Reifezustande auch gleich zusammengesetzt seien, wurde die Untersuchung mit einer noch grösseren Oelmenge (1600 Gr., wozu beiläufig 180 Kgr. Früchte dienten) aus gleich reifen Früchten des Jahres 1875 wiederholt und dabei ganz dieselben Resultate wie im Vorjahre gewonnen. Ich stelle die Ergebnisse aus beiden Jahrjängen in folgenden Sätzen zusammen:

[1]) Annal. d. Chem. 152, 1 ff.
[2]) Diese Ber. IV, 822.
[3]) Annal. d. Chem. 166, 80.

1. Die von Th. Zincke gemachten Angaben über die Zusammensetzung der am leichtesten siedenden Antheile des Oeles von *Heracleum sphondylium* sind für fast oder gerade reife Früchte nicht zutreffend; sie gelten wahrscheinlich nur für Früchte, die sich längere Zeit im völligen Reifezustande befunden haben.

2. Dagegen stimmt das Oel von *Heracleum sphondylium* was die am tiefsten siedenden Fractionen anlangt, völlig mit jenem von *Heracleum giganteum* überein, es enthält ebenfalls Aethylbutyrat.

3. Ebenso müssen die Gutzeit'schen Angaben [1]) über die Zusammensetzung der Destillationswässer bei *Heracleum giganteum* auch für diejenigen von *Heracleum sphondylium* als massgebend angesehen werden.

4. Das ätherische Oel von *Heracleum sphondylium* enthält auch geringe Mengen von Hexylverbindungen, und zwar wie es scheint, nur Hexylacetat. Der bis jetzt aufrecht erhaltene Unterschied der Oele beider Species, bezüglich des Gehalts an Hexylverbindungen überhaupt, muss wegfallen, wenngleich in dem Oele von *Heracleum giganteum* nicht Hexylacetat, sondern Hexylbutyrat die wesentliche Hexylverbindung ist.

5. Das Oel von *Heracleum sphondylium* enthält kein Octylbutyrat, dagegen in geringen Mengen die Octyläther höherer Fettsäuren, vorzüglich der Capronsäure, der Caprinsäure und der Laurinsäure, ob auch der dazwischen liegenden oder noch höherer Säuren muss dahingestellt bleiben.

Die Belege für diese Aufstellungen werde ich in einer ausführlicheren Beschreibung meiner Versuche in den Annalen der Chemie geben.

Darstellung und Beschreibung einiger neuer Octylverbindungen.

Was wir von den Derivaten des normal-primären Octylalkohols durch die Arbeiten Theodor Zincke's und Van Renesse's wissen, ist gegenüber denjenigen kohlenstoffärmerer Alkohole verhältnissmässig wenig. Mit Ausnahme einer Reihe zusammengesetzter Aether, der Haloidverbindungen, des primären und secundären Amins und des Cyanürs sind keine Abkömmlinge des in Rede stehenden Alkohols weiter bekannt geworden.

Ich habe mich indessen auch auf die Darstellung von nur wenigen beschränken müssen, nämlich auf den einfachen Aether, einen gemischten Aether, auf das Sulfid, die Octylschwefelsäure und das primäre Phosphin.

[1]) Annal. d. Chem. 177, 344.

Als Ausgangspunkt für die Gewinnung der genannten Körper diente natürlich der Alkohol selbst, von dem ich mehr als hinreichende Quantitäten durch Verseifung des ätherischen Oels aus den Früchten von *Heracleum sphondylium* erhalten konnte.

Wenn sonach die Bereitung des Octylalkohols weiter keine Schwierigkeiten darbietet, so finden sich letztere nach meiner Erfahrung umsomehr bei der Darstellung des Octyljodids. Dasselbe ist zwar schon von Zincke durch Einwirkung von amorphem Phosphor auf das Gemisch von Octylalkohol und Jod ausgeführt worden; ich suchte sie indessen dahin abzuändern, dass ich statt des amorphen Phosphors activen in Verwendung brachte. Obwohl so die Jodirung gut von statten ging, war doch die Ausbeute den Erwartungen durchaus nicht entsprechend. Die fractionirte Destillation des gewaschenen Rohprodukts ergab nämlich ausser dem reinen Jodoctyl theils höher, theils niedriger siedende Nebenprodukte, deren Gewicht zusammen dasjenige des Octyljodids überragte.

Als bei einem zweiten Versuche Jodoctyl in grösserer Menge zu gewinnen, in der Erwartung günstigerer Resultate amorpher Phosphor an Stelle des aktiven verwendet wurde, liess die fraktionirte Destillation des gewaschen Rohproktes noch mehr Nebenprodukte erkennen, als im vorigen Falle. Durch sie konnten nämlich neben dem Octyljodid von 220° Siedep. noch drei verschiedene Flüssigkeiten isolirt werden, eine zwischen 120—130°, eine andere zwischen 180—220° und endlich die dritte zwischen 260—282° siedend, von denen die mittlere nichts als ein Gemenge von noch unverändertem Octylalkohol mit Octyljodid war.

Aus der ersten dagegen wurde durch wiederholte Rectification über Aetzbaryt und schliesslich metallischem Natrium ein ganz constant zwischen 122—123° siedender Körper abgeschieden, der geschmacklos, leicht flüssig und flüchtig ist und einen durchdringenden, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Reactionen und Analyse charakterisiren ihn als reines Octylen.

0.3256 Grm. gaben 0.4136 Grm. H_2O und 1.0209 Grm. CO_2. In Procenten:

	Ber. f. C_8H_{16}.		Gefunden.
C	96	85.71 pCt.	85.51 pCt.
H	16	14.29 -	14.11 -
	112	100.00 pCt.	

Das spec. Gew. dieses Octylens ist bei 17° = 0.7217. In Siedepunkt und spec. Gew. kommt es daher am meisten mit dem von Bouis aus normal-secundärem Octylalkohol durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure gewonnenen überein, von welchem Bouis den Siedepunkt zu 125°, das spec. Gew. zu 0.725 bestimmt hat.

Sind die beiden Körper identisch, woran ich nicht zweifle, so ist damit die Frage nach der Structur dieses Octylens als gelöst zu betrachten. Da es gleichzeitig aus dem primären, wie aus dem secundären Normal-Octylalkohol gewonnen werden kann, so muss es dasjenige von der Formel

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH : CH_2$$

sein.

Aus der Fraction 260—282° vermochte ich gleichfalls einen gut charakterisirten, jodfreien Körper abzuscheiden. Nach mehrmaliger Destillation über Natrium ging zwischen 280—282° eine wasserhelle Flüssigkeit über, deren Siedepunkt, spec. Gew. (0,8035) und Geruch sie in genaue Uebereinstimmung mit dem schon vorher erzeugten Octyläther brachte. Ebenso stimmten die aus der Analyse gefundenen Zahlen gut für diesen Körper, der später beschrieben wird. Die Bildung des Octyläthers hat jedenfalls nach der Gleichung

$$C_8 H_{17} J + C_8 H_{17} OH = HJ + \begin{matrix} C_8 H_{17} \\ C_8 H_{17} \end{matrix} \rangle O$$

stattgefunden.

Ungleich besser als die besprochenen Methoden der Jodirung führt das, wenn ich nicht irre, zuerst von Linnemann angegebene Verfahren zum Ziele, wonach man trocknes Jodwasserstoffgas auf die Alkohole wirken lässt. Jodwasserstoff wird auch von Octylalkohol vollständig und bei guter Abkühlung in theoretischer Menge absorbirt. Die Halogenisirung geht schon nach einiger Zeit in der Kälte vor sich, besser ist es, sie durch Erwärmen auf 100° im wohl verschlossenen Gefässe zu unterstützen. Die bei weitem grösste Menge der rothbraunen Flüssigkeit siedet dann zwischen 218—222° und ist reines Jodoctyl. Ausser einem Vorlaufe zwischen 200—218°, der ein Gemenge von Octylalkohol und Octyljodid ist und daher von Neuem der Jodirung unterworfen werden kann, entstehen sehr wenig Nebenprodukte, so dass man gegen 90 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt.

Das zur Darstellung der Aether erforderliche

a) Natriumoctylat

verschaffte ich mir auf dem gewöhnlichen Wege durch Eintragen von metallischem Natrium in mit Petroleumbenzin verdünnten Octylalkohol. Die Wasserstoffentwicklung schritt nur langsam vor und war erst nach vielen Stunden beendet. Die Flüssigkeit wurde dabei in ein Magma von kleinen, verfilzten Krystallnadeln umgewandelt, welche an der Luft durch begierige Aufnahme von Kohlensäure und Wasser sich erwärmten, schmierig wurden und dann den in der Verdünnung äusserst angenehmen Geruch nach Octylalkohol ausstiessen. Zur

b) Synthese des Octyläthers

wurden äquivalente Mengen von Natriumoctylat und Jodoctyl in ein Glasrohr eingeschlossen und längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Die Umwandlung des gelblich gefärbten Octylats in weisses Jodnatrium gab das Ende der Reaktion zu erkennen. Der Röhreninhalt wurde aus dem Oelbade destillirt, wobei Fractionen bis 250° übergingen. Das noch in der Retorte verbliebene Flüssige, worin ich den Octyläther vermuthen durfte, wurde mit Aether ausgezogen, dieser abgedunstet und der Rückstand mehrere Male rectificirt. Es resultirte eine wasserhelle Flüssigkeit von 280—282° Siedep., deren Analyse zu folgenden Zahlen führte:

I. 0.2994 Grm. Substanz lieferten 0.3740 Grm. H_2O und 0.8686 Grm. CO_2.

II. 0.2862 Grm. des bei der Bereitung von Jodoctyl als Nebenprodukt entstandenen Octyläthers gaben 0.3605 Grm. H_2O und 0.8351 Grm. CO_2. In Procenten.

Ber. $C_{16}H_{34}O$.			Gefunden. I	II
C	192	79.33	79.12	79,57
H	34	14.05	13.88	13,99
O	16	6.62	—	—
	242	100.00		

Der auf beiden Wegen erhaltene Octyläther zeigt genau übereinstimmende Eigenschaften, eine sichere Gewähr für die Reinheit. Wasserhelle Flüssigkeit von ölartigem Aussehen und eben solchem, nur wenig kennzeichnenden Geruch. Spec. Gew. bei 17° C 0.8050. Charakteristische Reactionen fehlen; in kaltem Alkohol ist der Körper schwer, in heissem leicht, noch leichter in Aether löslich.

Das noch übrige Natriumoctylat wurde zur

c) Synthese von Octyläthyläther

benutzt und zu diesem Behufe mit der äquivalenten Menge Jodäthyl im kochenden Wasserbade unter dem Rückflusskühler digerirt. Durch Destillation des Umsetzungsprodukts und oft wiederholte Rectification über Aetzbaryt wurde eine Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkt 182—184° C. erhalten. Zwei mit ihr ausgeführte Verbrennungen hatten folgende Resultate:

I. 0.5132 Grm. Subst. gaben 0.6269 Grm. H_2O u. 1.4091 Grm. CO_2

II. 0.6564 - - - 0.8300 - - - 1.8207 - -

Ber. für $C_{10}H_{22}O$.			Gefunden. I	II
C	120	75.9	74.9	75.64
H	22	13.9	13.6	14.04
O	16	10.2	—	—
	158	100.00		

Der Octyläthyläther stellt eine farblose, leicht bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von angenehm ätherischen Geruche dar, der sich am ehesten noch mit demjenigen der Reseda vergleichen liesse. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löslich Spec. Gew. 0.794 bei 17° C.

Zur Controle für die Reinheit des Aethers wurde eine Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparate unter Anwendung von Anilindampf vorgenommen. Aus den gewonnenen Daten

$B = 761.0^{mm}$
$\gamma = 73.5$ (corr. 73.15) CC.
$h = 599.4^{mm}$
$G = 0.0659$ gr.
$T = 183^{0}$ C.
$t = 15.2^{0}$ C.
$s = 12.15^{mm}$
$l = 155.0.$

berechnet sich die Dichte zu 78.79, während die Formel 79.0 verlangt, also mit vorzüglicher Uebereinstimmung.

d) Octylsulfid.

Aequivalente Mengen von Octylchlorid und alkoholischer Schwefelkaliumlösung gehen, unter dem Rückflusskühler durch kurze Zeit erwärmt, fast momentan eine Umsetzung ein, die sich durch Ausscheiden von Chlorkalium ankündigt. Nachdem der grösste Theil des vorhandenen Alkohols durch Erhitzen im Wasserbade verjagt worden, zeigten sich im Rückstande zwei Schichten, deren obere abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und dann der Rectification unterworfen wurde. Durch letztere stellte es sich heraus, dass das Octylsulfid erst oberhalb 310° C. unter theilweiser Zersetzung siedet. Es wurde deshalb die Destillation bei diesem Punkte unterbrochen und der flüssige Rückstand mit Chlorcalcium getrocknet. Nach der Filtration stellt das Octylsulfid eine schwach gelbliche, bewegliche Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlich lauchartigen Geruch dar. Zwei Analysen nach den bezüglichen Carius'schen Methoden führten zu folgenden Zahlen:

0.2516 Grm. Sulfid lieferten 0.2301 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0.03160 Grm. S.

0,3497 Grm. Sulfid gaben 0,4216 Grm. H_2O und 0,9512 Grm. CO_2.

Berechnet f. $C_{16}H_{34}S$.			Gefunden.	
			I.	II.
C	192	74,41	—	74,18
H	34	13,18	—	13,39
S	32	12,41	12,56	—
	258	100,00		

Das spec. Gew. des Octylsulfids beträgt bei 17° C. 0,8419. Es ist unlöslich im Wasser, schwer in kaltem, reichlicher in heissem Weingeist löslich. Mit Aether in jedem Verhältniss mischbar. Von Reactionen ist besonders sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und gegen alkoholische Sublimatlösung hervorzuheben.

Die erste wirkt sehr energisch ein, der lauchartige Geruch verschwindet und bei der nachherigen Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein weisser Körper ab, der in Wasser und Kalilauge unlöslich ist. Möglicherweise liegt in ihm das dem Aethylsulfon entsprechende Oxydationsprodukt, das Octylsulfon, vor, dem alsdann die

Formel $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ C_8H_{17} \end{matrix} > S < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ ertheilt werden müsste.

Auf alkoholischer Sublimatlösung schwimmt das Sulfid zunächst; bald aber sinken schwere Oeltropfen auf den Boden des Gefässes, welche nach einigem Stehen zu einem Magma deutlicher, kleiner Krystallnadeln erstarren. Es ist ausser Zweifel, dass sich die Verbindung $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ C_8H_{17} \\ Cl\,Hg \\ Cl \end{matrix} > S$ gebildet hat, deren Homologen bei kohlenstoffärmeren Sulfiden längst bekannt sind.

Versuche, die von dem normalen Octylalkohol sich ableitende

e) Octylschwefelsäure

oder wenigstens einige Salze derselben zu gewinnen, sind ebenfalls ausgeführt worden.

Man gelangt zu ihnen auf dem gewöhnlichen Wege, durch vorsichtiges Mischen und 24stündige Digestion gleicher Gewichtstheile reiner concentrirter Schwefelsäure und Octylalkohol, Sättigen mit Bariumcarbonat u. s. w. Nur hat man dabei zu beachten, dass das Bariumoctylsulfat selbst in heissem Wasser schwer löslich und daher das Auskochen des Bariumniederschlages unbedingt öfters zu wiederholen ist.

Bariumoctylsulfat. Die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten perlmutterglänzende, oft prachtvoll grosse Krystallblätter von sehr geringer Dicke ab. Die Krystalle sind luftbeständig, zersetzen sich aber schon beim Erwärmen auf 100° C. unter Schwärzung und Entbindung von Octylendämpfen. Sie sind wasserfrei.

0,3744 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1572 Bariumsulfat, entsprechend 0,0925 Grm. Ba.

0,5791 Grm. Salz lieferten 0,2424 Grm. $Ba\,SO_4$, entsprechend 0,14262 Grm. Ba.

	Berechnet f. $Ba(SO_4C_8H_{17})_2$.		Gefunden. I.	II.
Ba	137	24,69	24,70	24,62
$(SO_4C_8H_{17})_2$	418	75,31	—	—
	555	100,00		

Das Bariumsalz ist selbst in heissem Wasser sehr schwer, viel schwerer noch in kaltem löslich; auch kochender Alkohol nimmt nur geringe Mengen davon auf.

Kaliumoctylsulfat. Durch Umsetzung von Bariumoctylsulfat und Kaliumsulfat gewonnen, bildet es eine weisse, seifenartig anzufühlende Masse, die luftbeständig, undentlich krystallinisch und leicht löslich in Wasser ist.

f) Octylphosphin.

Bekanntlich ist es A. W. Hofmann[1]) gelungen, die den primären und secundären Aminen correspondirenden Alkylphosphine nach einer ebenso eleganten, als sicher zum Ziele führenden Methode darzustellen. Er hat indessen seine Reaction selbst nur bis zu den Amylverbindungen verwirklicht. Ich habe es daher unternommen, die von dem normal-primären Octylalkohol sich ableitenden Octylphosphine hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften zu untersuchen, schicke indessen voraus, dass mir wohl die Reindarstellung der primären, nicht aber die der secundären Verbindung geglückt ist.

Zu dem Ende wurden in dickwandige, leicht schmelzbare Röhren von genügender Länge je 10 Grm. Phosphoniumjodid, 15 Grm. Octyljodid und 2,5 Grm. Zinkoxyd unter Beobachtung der Vorsicht eingetragen, welche Hofmann seiner Zeit angegeben hat. Aber auch so entwickelten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasserstoffdämpfe, die das sichere Zuschmelzen der Röhren ausserordentlich erschwerten. Dieser Uebelstand lässt sich, wie ich das bei einer zweiten Versuchsreihe zu erproben Gelegenheit hatte, leicht dadurch vermeiden, dass man die leeren Röhren zunächst mit Kohlensäure füllt und dann zwischen das Jodphosphonium und das Zinkoxyd eine geringe Schicht gröblich gepulverten Glases einfügt. Das Zuschmelzen geht dann ohne jegliche Störung leicht und glatt vor sich.

Vielstündiges Erhitzen der Röhren im Wasserbade bewirkte nur die Bildung geringer Mengen von Jodzink, die eigentliche Reaction, der Gleichung

$$2C_8H_{17}.J + 2PH_4J + ZnO = ZnJ_2 + 2(PH_3C_8H_{17}J) + H_2O$$

zu Danke, beginnt erst bei einer Temperatur von 160—180° C. und ist nach 12—14stündigem Erhitzen beendet. Das Ende wird leicht dadurch kenntlich, dass die beiden vorher scharf getrennten Flüssig-

[1]) Diese Berichte IV, S. 430 u. s. w.

keitsschichten einer völlig homogenen Flüssigkeit Platz gemacht haben. Beim Erkalten erstarrt dann der Inhalt zu einer grossstrahlig-krystallinischen Masse.

Ein erster Versuch, aus dem Inhalte dreier so präparirten Röhren die Phosphine zu isoliren, schlug insofern fehl, als ich zu keinem Produkt von constantem Siedepunkt gelangen konnte, wiewohl die erhaltene Flüssigkeit immerhin die charakteristischen Reactionen der primären Phosphine zeigte. Sie mochte ein Gemisch des Octylphosphins mit Kohlenwasserstoffen sein. Noch erfolgloser verlief hierbei die Untersuchung auf das Dioctylphosphin. Ich wende mich daher bald zur zweiten, mit dem Inhalte von fünf Röhren angestellten Versuchsreihe, bei welcher günstigere Resultate zu verzeichnen sind.

Das Oeffnen der Röhren vor der Lampe ging meist unter gelinder Detonation vor sich, indem gleichzeitig grosse Mengen brennbarer Gase entwichen. Der stark aufgeblähte Röhreninhalt wurde in einen Kolben übergefüllt und durch Digestion mit vorher ausgekochtem Wasser die Zersetzung eingeleitet, während ein beständiger Kohlensäurestrom den Apparat langsam passirte. Es erfolgte beim Zusatz von Wasser durchaus keine stürmische Reaction, wie sie Hofmann bei der Untersuchung der kohlenstoffärmeren Phosphine beobachtete, vielmehr fand in der Kälte nur langsam Einwirkung statt, die erst beim Erwärmen sich etwas energischer gestaltete. Durch Kochen wurde das in Freiheit gesetzte Phosphin dann sofort mit den Wasserdämpfen übergetrieben und als wasserhelle, auf dem Destillationswasser schwimmende Schicht erhalten. Letztere wurde abgehoben und zum Zwecke der Trennung von den höchstwahrscheinlich wie im vorigen Falle noch beigemengten Kohlenwasserstoffen mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure zusammengebracht. Es bildete sich momentan das feste Jodhydrat des Phosphins in Form weisser, käsiger Massen, die über Glaswolle abfiltrirt, abgepresst und mit kaltem Petroleumäther gewaschen wurden, in welchem das Jodhydrat nur sehr schwer löslich ist. Durch dieses Abwaschen werden auch die letzten Reste der an der Bildung des festen Jodhydrats nicht theilnehmenden Kohlenwasserstoffe entfernt. Nach erfolgtem Filtriren und sorgfältigem Abpressen zwischen Fliesspapier befand sich das Jodhydrat im Zustande genügender Reinheit. Durch erneute Behandlung mit kochendem Wasser, Entwässerung des öligen Destillats mit Kalistückchen und Rectification desselben wurde das Phosphin so gut wie chemisch rein gewonnen; es siedete constant zwischen 184—187° C.

Des Dioctylphosphins dagegen konnte ich nicht sicher habhaft werden. Zwar blieb bei der Zersetzung des Röhreninhalts ein in Wasser unlöslicher, schwerer Rückstand, der aber auch in der Kälte nicht erstarrte, sondern nur dickflüssig wurde. Ein anderer geringerer

Rückstand dagegen, der längere Zeit der Einwirkung der Wasserdämpfe ausgesetzt gewesen, krystallisirte beim Erkalten; warme Kalilauge schied daraus ein leichtes, farbloses Oel ab, das sich beim Erkalkalten in eine feste, wallrathähnliche Substanz verwandelte. Qualitative Proben ergaben, dass dieser Körper Phosphor enthielt. Ich bin daher geneigt, ihn für das gesuchte Dioctylphosphin zu halten, wenngleich ich den strengen Beweis dafür wegen der Geringfügigkeit des Materials nicht zu führen im Stande war.

Eine Phosphorbestimmung des primären Phosphins ergab folgende Resultate:

0.6649 Grm. Monoctylphosphin lieferten 0.4993 Gr. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0.1394 Gr. P.

Berechn. f. $C_8H_{17}.H_2.P$.			Gefunden.
C	96	65.75	—
H	19	13.01	—
P	31	21.24	20.96 pCt.
	146	100.00.	

Zur Controlle eignete sich am besten eine Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparat, die wegen des hochliegenden Siedepunkts im Anilindampfe vorgenommen werden musste. Aus den gefundenen Zahlen

$$B = 759.2^{mm},$$
$$V = 75.2 \text{ (corrig. } 74.85)^{cc},$$
$$h = 598.2^{mm},$$
$$t = 16.3^0 \text{ C.},$$
$$l = 155.0,$$
$$G = 0.0619 \text{ Gr.},$$
$$T = 183^0 \text{ C.},$$
$$s = 12.15^{mm},$$

berechnet sie sich mit Beziehung auf Wasserstoff zu 72.61, während die Formel 73.0 verlangt; es herrscht somit sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Das reine Phosphin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen und dem furchtbaren, betäubenden Geruche, der alle Phosphine auszeichnet. Der Siedepunkt liegt wie erwähnt, zwischen 184—187° C.; das spec. Gewicht bei 17° C. beträgt 0.8209.

Es finden sich bei dem Octylphosphin alle diejenigen Reactionen wieder, die für die kohlenstoffärmeren Phosphine charakteristisch sind, nur in vermindertem Grade. So nimmt es beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf, aber nicht energisch unter Entflammung oder Erwärmung, sondern langsam, so dass die Sauerstoffaufnahme erst nach Tagen beendet ist. Es geht dabei in einen Körper von saurer Natur über, der jedenfalls in der Mitte liegt zwischen dem Octylphosphin

und der zugehörigen Phosphinsäure, demnach als octylphosphinige Säure zu bezeichnen wäre. Das Silbersalz derselben wurde in Gestalt eines weissen, käsigen Niederschlages erhalten, der sich beim Erwärmen reducirt.

Rauchende Salpetersäure bewirkt so energische Oxydation des Phosphins, dass Entzündung resp. Explosion erfolgt. Wird dieselbe Reaction mit durch Eisessig verdünntem Phosphin vorgenommen, so bildet sich unter ruhiger Oxydation Octylphosphinsäure, die in heissem Eisessig leicht, in kaltem schwerer löslich ist, und deshalb beim Erkalten als feste, wallrathähnliche Masse herausfällt.

In Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Eisessig ist das Phosphin leicht, in Wasser nicht löslich.

In Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist das Phosphin unlöslich, verbindet sich auch mit diesen Säuren in der Verdünnung nicht. Wohl aber verbindet es sich sofort mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu dem festen Jodhydrat.

Die Untersuchungen, welche ich hier im Umriss niederzulegen mir erlaubt habe, sind in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Poleck unter dessen gütiger Anleitung ausgeführt. Für die wohlwollende Theilnahme, deren ich mich stets von Seiten des Hrn. Prof. Poleck zu erfreuen hatte, sage ich ihm an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank.

Breslau, 3. Juni 1876.

---

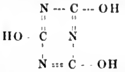
267. M. Nencki: Zur Frage über die Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Structurformeln, die ich bei der Erklärung der Entstehung der Guanamine und im Anschluss daran auch der polymeren Cyanverbindungen für die wahrscheinlichsten hielt, sind seither Gegenstand mehrfacher Erörterungen geworden, wodurch ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst sehe; die Ansicht, dass die Cyansäure Carbimid $C\Big\langle{}^{O}_{NH}$ und die Cyanursäure ein daraus durch Atomverschiebung im Molekül entstandenes Tricarbimid

```
CO --- NH
|
NH     CO
|      |
CO --- NH
```

schien mir allerdings noch bevor ich die Spaltungsprodukte des etoguanamins kennen lernte, auf Grund früherer Arbeiten hierüber, wahrscheinlichste. Die Kentnisse der Guanamine und deren De- ate hat mich daher nicht zu dem Schluss geführt, dass die Cyan- l Cyanursäure nicht Hydroxylverbindungen $C \equiv N$ / OH und

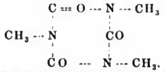


n, sondern ich ging von der Voraussetzung aus, dass sie, und lich auch die Guanamine und deren Derivate, Carbimidkörper sind. s die Cyansäure ein Carbimid ist, dafür sprechen hinreichende bachtungen, die nur unter dieser Annahme verständlich sein können. der leichte Zerfall in CO_2 und NH_3. Die Bildung von Forma- [1]) mit nascirendem Wasserstoff. Die Bildung von Carbamidäthern :h Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit ge- nlichem, cyansauren Kalium, die den wahren Cyansäureäthern Cloëz isomer sind. Andererseits weist die Literatur der Cyan- per Fälle genug auf, die deutlich zeigen, wie unbeständig die ren Cyansäureverbindungen sind und wie leicht sie in die ent- chenden Carbimidverbindungen übergehen. Schon das durch Ein- ung von Ammoniak auf Chlorcyan entstehende Cyanamid zeigt t das Verhalten eines Amids, sondern scheint vielmehr das Car- imid zu sein, wie dies aus der von Hrn. Mulder[2]) erhaltenen erverbindung hervorgeht. Ein Silbersalz von der Structurformel $\equiv N$ / NAg_2 wäre ohne Analogie und ist daher unwahrscheinlich. Das h Einwirkung von Chlorcyan auf Natriummethylat entstehende ylcyanat $C \equiv N$ / $O - CH_3$ geht durch Atomverschiebung in die tri- kulare Verbindung, das wahre Methylcyanurat

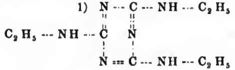


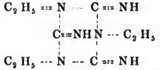
[3]); allein schon beim Erwärmen lagert sich dieses zu Tricarbi- ther um

) Diese Berichte IV, 409.
) Diese Berichte VI, 656.
) A. W. Hofmann und O. Olshausen, diese Berichte III, 272.

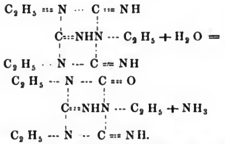


Durch Entschwefelung des Aethylsulfoharnstoffs oder durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aethylamin entsteht das Aethylcyanamid $C \equiv N$ — $NH - C_2H_5$, welches durch Polymerisation in die trimolekulare Verbindung das Triäthylmelamin [1]) übergeht. Dieser Körper je nachdem er die Aethylverbindung des wahren Cyanurtriamins oder des Tricarbodiimids ist, würde die Structurformel:

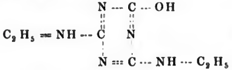
1)  oder

2) 

haben. Dass dem Triäthylmelamin nur die Structurformel 2) zukommen kann, ergiebt sich zunächst aus dem Umstande, dass Trimethylmelamin beim einfachen Aufkochen mit Salzsäure in Triäthbylamelin verwandelt wird:



Nach der Formel 1) müsste das Triäthylmelamin unter Aethylaminabspaltung den Körper:

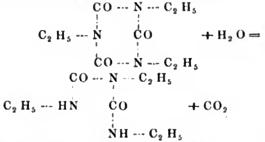
 liefern.

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte III, 264.

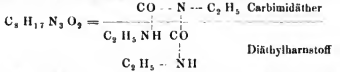
Durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure in geschlossenen Röhren geht ferner das Triäthylmelamin in den Aethyläther des Tricarbimids über.

Es geht hieraus hervor, dass 1) das Aethylcyanamid beim Uebergang in die trimolekulare Verbindung sofort die Carbimidlagerung annimmt und 2) liefert die Bildung des Triäthylammelins und des Tricarbimidäthers aus Triäthylmelamin den direkten Beweis, dass in den Imidokörpern bei der Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak an Stelle der Imidogruppe der Sauerstoff des Wassers mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden wird.

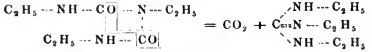
Tricarbimidäthyläther, mit Barytwasser gekocht, geht unter Kohlensäureabspaltung und Aufnahme von Wasser in das ölige Produkt von der Zusammensetzung $C_8 H_{17} N_3 O_2$ über (Limpricht und Habich[1]). Die Entstehung und die molekulare Structur dieses Körpers wird durch folgende Structurformel veranschaulicht.



d. h. das ölige Produkt von Limpricht und Habich ist ein symmetrisches Triäthylbiuret. Auf 170—200° erhitzt, zerfällt das Triäthylbiuret in Carbimdäthyläther und Diäthylharnstoff:



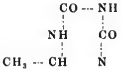
Tricarbimidäther, mit Natriumäthylat erhitzt, ergiebt neben Natriumcarbonat, Aethylen, Alkohol, Aethylamin, Triäthylbiruet und Triäthylguanidin (Triäthylcarbotriamin Hofmanns[2]). Die Entstehung des Triäthylguanidins lässt sich sehr einfach dadurch erklären, dass das Triäthylbiuret unter nochmaligem Austritt von CO als CO_2 in das triäthylirte Guanidin übergeht.



[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 74, S. 208.

[2]) Compt. rend. T. 52, p. 1290.

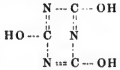
Der Austritt von CO aus den Carbimidkörpern unter geeigneten Umständen ist daher gewissermaassen für sie charakteristisch, der gleiche Vorgang findet aber statt, wenn die gewöhnliche Cyansäure durch die Einwirkung von Aldehyden polymerisirt wird. Cyansäuredampf in wasserfreiem Aldehyd geleitet, bildet Trigensäure und Kohlensäure Der aldehydische Sauerstoff tritt mit einem Carbonyl der durch Atomverschiebung der Cyansäure im Entstehen begriffenen Cyanursäure als CO aus und das Aethyliden tritt in das Molekül der Cyanursäure statt der COgruppe ein. Die moleculare Structur der Trigensäure ist daher folgende:



d. h. die Trigensäure ist Aethylidenbiuret und man wird vielleicht durch Einwirkung von Aldehyden auf Biuret Trigensäure und ihre Homologen darstellen können.

Hr. Fleischer[1]) meint, dass Speculationen über die Constitution der Cyansäure und ihrer Salze experimenteller Grundlage vollkommen entbehren. Wenn dieser Herr den obengenannten, allbekannten Experimenten mehr Aufmerksamkeit geschenkt hätte, so würde er schwerlich diesen apodiktischen Ausspruch gethan haben. Jedenfalls wäre dies zweckmässiger als selber nach experimentellen Beweisen zu suchen, denen man es von vorn herein ansieht, dass sie nichts beweisen können. Da ich die Carbimidnatur der Cyansäure für erwiesen halte, so habe ich hervorgehoben, wie einfach der Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure und die Rückverwandlung der letzteren in Cyansäure von diesem Gesichtspunkte aus erklärt wird; denn nach allem Vorhergehenden halte ich die Atomverschiebung von $\left(C{<}^{O}_{NH}\right)_3$

zu



für sehr unwahrscheinlich, der einzige Umstand, der anscheinend gegen die Carbimidnatur der Cyanursäure spricht, ist die Umwandlung der-

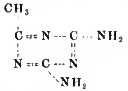
[1]) Diese Berichte IX, S. 436.

selben durch Phosphorpentachlorid zu festem Chlorcyan. Schiff[1]) ist diese Reaction auch beim Erwärmen nicht gelungen. Dagegen hat Beilstein[2]), als er den Versuch wiederholte und grössere Quantitäten Cyansäure mit etwa der sechsfachen Menge Phosphorpentachlorid erhitzte, festes Chlorcyan im Destillate erhalten. Wie gross die Ansbeute an festem Chlorcyan war, ist in der Mittheilung nicht angegeben, so dass nicht zu ersehen ist, ob die Reaction einfach nach der Gleichung:

$$C_3 O_3 N_3 H_3 + 3 PCl_5 = C_3 N_3 Cl_3 + 3 POCl_3 + 3 HCl$$

verläuft, oder ob sie einer Nebenreaction ihren Ursprung verdankt; auch sind die Schlussfolgerungen, die man aus dem Verhalten von PCl_5 gegen Carboxylverbindungen zu ziehen pflegt nicht ohne Weiteres auf die Cyanursäure anwendbar.

Die Interpretation, welche Hr. Weith[3]) für die Entstehung der Guanamine in Vorschlag bringt und die nur in einer anderen Auffassung über den Antheil, welcher den fetten Säuren bei diesem Processe zukommt von der meinigen abweicht, stimmt mit den empirischen Thatsachen überein und hat überdies den Vorzug der Einfachheit und Analogie, so dass ich kein Bedenken trage, sie als die wahrscheinlichere anzuerkennen. Was dagegen die Ansicht des Hrn. Claus betrifft, dass dem Acetoguanamin die Structurformel



zukomme, wonach das Guanid ein Monohydroxyl-, das Guanamid ein Dihydroxyl- und die bei der Oxydation enstehende Cyanursäure ein Trihydroxylderivat ist, so will ich gerne zugeben, dass an und für sich betrachtet die Constitution der Guanamine und der Cyanursäure ebenso gut nach der einen, wie nach der anderen Formel erklärt werden kann. Im Lichte aber der oben angeführten Thatsachen werden die Claus'schen Formen schwerlich vor den Carbimidformeln den Vorzug verdienen.

Bern, im Juni 1876.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 106, S. 118.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 116, S. 357.
[3]) Diese Berichte IX, S. 458.

268. Alexander Müller: Die Spüljauchenrieselung zu Gennevilliers bei Paris.

Die Rieselanlagen auf der Halbinsel Gennevilliers an der Westseite von Paris sind seit anderthalb Jahren sehr häufig genannt worden, theils als eine bereits mustergiltige Anlage für Unterbringung und Verwerthung städtischer Spüljauche, theils als der vielversprechende Anfang eines Riesenunternehmens, wie solches zur Zeit noch nirgends zu finden ist. Auf der anderen Seite haben aber auch ungünstige Kritiken nicht gefehlt und mit einiger Spannung durfte man wohl einem officiellen Bericht entgegensehen. Als solcher ist vor Kurzem durch Hrn. Baurath Hobrecht hier im Auftrage des Berliner Magistrats „der Bericht an das Ministerium der öffentlichen Arbeiten zu Paris vom 12. December 1874, erstattet durch die Commission, welche zur Ermittelung von Maassregeln gegen die bei Paris stattfindende Seineverunreinigung niedergesetzt ist" in deutscher Uebersetzung (Reinigung und Entwässerung Berlins, Anhang III, Berlin 1875, Verlag von August Hirschwald) veröffentlicht worden.

Zur Beurtheilung der Seine-Verpestung bringt dieser Bericht recht werthvolle analytische Beiträge, legt sich aber bezüglich der Spüljauchenrieselung von Gennevilliers eine allzuweit gehende Selbstbeschränkung auf. Weder von der Spüljauche noch von dem Grundwasser werden einigermaassen ausführliche Analysen mitgetheilt; über die chemische Zusammensetzung des Bodens erfährt man wenig, über diejenige der producirten Pflanzen gar nichts! Der chemische Theil des Berichts scheint ausschliesslich Hrn. Boudet überlassen gewesen zu sein, ohne Hinzuziehung irgend eines Agriculturchemikers, wie Boussingault oder eines seiner Schüler.

Auf S. 24 werden drei alte Zahlenangaben aus den Jahren 1867 und 1868 zur Characterisirung der Spüljauche vorgeführt; die entsprechenden Zahlen auf S. 16 sind vielleicht neueren Datums, aber deshalb nicht ausgiebiger. Betreffs des Grundwassers werden auf S. 31 folgende Aufschlüsse gemacht: „Die Commission hat vor ihren Augen Wasser aus Brunnen pumpen lassen, welche inmitten der Rieselfläche liegen; dies Wasser war vollständig klar, ohne einen besonderen Geschmack, dem schwefelhaltigen Grundwasser gleich, welches die Brunnen in der ganzen Ebene zwischen Rueil, Courbevoie, und der Seine speist. Die Commission hat bei dem Wasser aus einer Drainröhre, welche in einem Theil des Versuchsgartens der Stadt Paris liegt und welche in die Seine mündet, ein Gleiches beobachtet. Chemisch untersucht zeigt sich dieses Wasser als völlig frei von Gährungsstoffen; es enthält:

das Wasser	organ. Stickstoff	Gesammtstickstoff
des Brunnens	0.1 Milliontel	0.3 Milliontel
der Drainröhre	Spuren	0.35 -

Dies Wasser ist reiner als das der Seine oberhalb der Sammelcanäle . . . . ." Anf S. 27 war bereits erwähnt worden, dass von 3 Ernten gewisser Gemüse in einem Jahre die düngenden Bestandtheile von wenigsteus 45000 Cbm. Spüljauche pro Hectar assimilirt werden, und auf S. 29, dass von dem, im Herbst 1874 bis 115 Ha. ausgedehnten Acker der Ebene von Gennevilliers in den vorangegangenen 5 Jahren mehr als 18 Millionen Cubikmeter Spüljauche verbraucht worden sind.

Die geschilderten Verhältnisse erregten in mir den Wunsch, etwas Näheres über Spüljauche und Grundwasser von Gennevilliers zu erfahren. Da keiner der deutschen Berichterstatter seit dem französischen Bericht ergänzende Analysen vorgelegt hat, benutzte ich bereits eine im Januar gebotene Gelegenheit, analytische Wasserproben aus Paris zu erwerben, aber leider ging wegen der beim Transport einfallenden heftigen Kälte das Brunnenwasser ganz verloren und die Spüljauche zum grössten Theil, sowohl durch partielles Gefrieren wie durch Leckage; dagegen sind die am 12. Mai a. c. genommenen Proben glücklich hier eingetroffen und konnten bereits am 19. Mai in Arbeit genommen werden; in welcher Richtung und mit welchen Ergebnissen, ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

A. Spüljauche aus dem Zuleitungscanal bei Pont de Clichy, St. Ouen. Aussehen und Geruch ganz wie bei dem Berliner Rinnsteinwasser, wie solches zum Berieselungsversuch am Kreuzberg gedient hatte. Nachdem der schwerere Schlamm sich abgesetzt hatte, wimmelte es anfänglich von Spirillen, dann von Vibrionen; bei einigem Luftzutritt war nach 14 Tagen die Selbstreinigung so weit fortgeschritten, dass die schwärzlich trübe Spüljauche in fast geruch- und farbloses Wasser über schwärzlichem, schleimigen Bodensatz sich verwandelt hatte und lebhafte Salpeterbildung zeigte.

B. Brunnenwasser aus dem Brunnen der Windmühle de la Galette östlich von Gennevilliers; der Brunnen war angeblich durch die andauernde Spüljauchenrieselung in der Nachbarschaft gegen früher wesentlich gestiegen und wurden einige vorgekommene Fieberfälle dem Genuss dieses Wassers zugeschrieben. Die eingelieferte Wasserprobe war klar, farb- und geruchlos und reagirte auffällig alkalisch; beim Kochen entwickelten sich reichlich Ammoniakdämpfe, ohne Trübung durch Kalkabscheidung.

Analytisches Object	*A.* Spüljauche	*B.* Brunnenwasser
Zeitliche Härte	22.5 Grad	0.0 Grad
Bleibende -	41.1 -	20.7 -
Gesammt- -	63.6 -	20.5 -
Trockenrückstand im Wasserbad	? Milliontel	916 Milliontel
- bei 127—130°	1116 -	778 -
Glühverlust	84 -	242 -
Asche (*A*, bräunl., schwach basisch; *B*, weiss, schwach sauer)	1032 -	536 -
Kieselsäure	17.8 -	13.0 -
Phosphat von Eisen u. s. w.	12.0 -	1.8 -
Kalk	306.4 -	63.0 -
Magnesia (*A*, incl. Kupferoxyd)	50.4 -	30.4 -
Kali	23.9 -	34.0 -
Natron	94.5 -	93.0 -
Chlor	67.4 -	86.0 -
Schwefelsäure	348.0 -	317.0 -
Salpetersäure	0.0 -	125 -
Ammoniak	24.0 -	139 -
Organische Substanz	ca. 80 -	12 -

Mit Gruppirung der Säuren und Basen als Salze gestaltet sich die Zusammensetzung wie folgt:

Bestandtheile		*A.* Spüljauche	*B.* Brunnenwasser
Kieselsäure		17.8 Milltl.	13.0 Milltl.
Phosphate		12.8 -	1.8 -
Kohlensaure Magnesia		105.8 -	—
- Kalk		194.8 -	—
Schwefelsaurer Kalk		479.0 -	153.0 -
- Magnesia		—	91.0 -
- Kali		44.1 -	62.8 -
- Natron		81.65 -	41.2 -
Chlornatrium		111.0 -	141.6 -
	Asche	1046.1 -	494.4 -
Schwefelsaures Ammoniak		—	188 -
Salpetersaures -		—	185 -
Kohlensaures -		67.0 -	144 -
Organische Substanz		ca. 80 -	12
	Summe total	1193 Milliontel	1024 Milliontel

Der mässige Kieselsäuregehalt der Spüljauche beweist, dass deren durch Filtration nicht völlig zu beseitigende Trübung nur sehr wenig durch suspendirt gebliebenen Strassenkoth bedingt gewesen sein kann.

Die Hälfte der angeführten Phosphate ist ein annähernder Ausdruck für die Menge der löslichen Phosphorsäure.

	A	*B*
Nach den Erdsalzen berechnet sich für	67.3 Grad	18.8 Grad
Differenz gegen Titrirung	+ 3.8 -	— 1.7 -

Bei der Spüljauche wird regelmässig eine solche Differenz beobachtet, zweifelsohne eine Folge der vorhandenen organischen, theilweise fettartigen Substanz. Bei dem Brunnenwasser ist die Differenz durch die Ammoniaksalze bedingt, welche seifenzerstörend wirken.

Für die Spüljauche wird der Glühverlust der Trockensubstanz ziemlich genau die Menge der organischen Substanz ausdrücken, da nach der Zusammensetzung die Correctionen für etwaiges Haloidwasser und für Kohlensäurevertretung unerheblich erscheinen.

Die organische Substanz des Brunnenwassers ist nach der von mir früher in diesen Berichten angegebenen Methode (unter Benutzung von Soda) bestimmt worden; es trat beim Verbrennen des Rückstandes von 500 CC. nur schwache Kohlung ein; der Geruch erinnerte an denjenigen, welchen völlig vergohrener Harn beim Verbrennen auf dem Platinblech verbreitet.

Der organisch gebundene Stickstoff des Brunnenwassers wird kaum über 1 Milliontel, derjenige des Spüljauche kaum über 6 Milliontel betragen haben. Eine Erschöpfung aller analytischen Fragen lag nicht im Plane meiner Untersuchung und ist deshalb auch der reichlich abgesetzte Schlamm der erhaltenen Spüljauchenprobe gänzlich ausser Acht geblieben. Es handelte sich für mich hauptsächlich nur um den allgemeinen Character der beiden Wasserproben. Die genaue Untersuchung kann den Pariser Chemikern nicht abgenommen werden, welche an Ort und Stelle mit voller Berücksichtigung aller einschlagenden Umstände authentische Proben sowohl während längerer Zeiträume sich sammeln, als auch wiederkehrend analysiren können. Für die von mir untersuchten Proben kann ich weder die Garantie der untadelhaften Entnahme, Verpackung und Verfrachtung übernehmen, noch lassen sich aus den analytischen Zahlen allgemeingültige Schlüsse ableiten; die daran geknüpften Betrachtungen erkläre ich im Voraus als sehr controlbedürftig.

Die fragliche Spüljauche ist (in ihrem gelösten Theil) sehr reich an Gyps, was für Paris nicht Wunder nimmt, an düngenden Bestandtheilen und als Spüljauche überhaupt ist sie arm, arm an Phosphorsäure, Kali, Chlor, Gesammtstickstoff und organischer Substanz. Wie weit davon die Abfuhr von Fäcalien, oder die reichliche Spülung schuld hat, lasse ich unentschieden.

Das Brunnenwasser ist merkwürdig durch seinen enormen Ammoniakgehalt und möchte ich vermuthen, dass noch nirgends ein so ammoniakreiches Brunnenwasser analysirt worden ist. Wenn der Ammoniakgehalt durch die benachbarte Spüljauchenrieselung entstanden und nicht einer mir unbekannten anderen Quelle entsprungen ist, so ist das Ammoniak ursprünglich als Carbonat in das Grundwasser gekommen und erst später in Sulfat und Nitrat übergegangen, durch Umsetzung mit den entsprechenden Kalksalzen. Die Reaction ist nach der Probenahme noch weiter vorgeschritten, so dass während mehrwöchigen Stehens von der an sich geringen Menge Kalk fast drei Viertel noch als Carbonat ausgefallen sind und nur so viel in Lösung geblieben ist, als nach der Löslichkeit des Carbonats sich berechnet. Aus reinen Magnesialösungen scheidet sich unter bewandten Umständen kein Carbonat ab, neben Kalksalzen nur sehr wenig — daher der zum Kalk relativ hohe Magnesiagehalt des Brunnenwassers.

Neben dem Ammoniakreichthum ist der Phosphatgehalt, obwohl er für normales Brunnenwasser als bedenklich hoch zu bezeichnen ist, ein geringer und der absolut niedrige Gehalt an organischer Substanz fast überraschend. Wir müssen daraus schliessen, dass, wenn fragliches Brunnenwasser im Wesentlichen ein Produkt der Spüljauchenrieselung ist die letztere örtlich und zeitlich nicht ganz nahe stattgefunden hat. In porösem Boden, welcher wenig Absorptionskraft für Ammoniak hat, wird nach Abseihung des Schlammes zunächst die gelöste organische Substanz mineralisirt, später erst das Ammoniak oxydirt. In einem Zwischenstadium ist derartiges Untergrundwasser häufig reich an Eisenoxydul, theils als Carbonat, theils in organischer Verbindung; bei Luftzutritt, auch schon in Stehbrunnen, entsteht eine starke Trübung durch ausfallendes Eisenoxydhydrat und das geklärte Wasser hat einen ähnlichen Character wie vorliegendes Brunnenwasser von Gennevilliers. Die gleiche Reaction kann selbstverständlich auch im Boden beistattfindendem Luftzutritt platzgreifen. Aehnliches ist bei Untersuchung der Grundwasserproben vom Berliner Versuchs-Rieselfeld beobachtet worden; in ähnlicher Weise ist wohl auch der auffällige Ammoniakgehalt (bis zu 18 Milliontel!) des sonst recht reinen Brunnenwassers im SW.-Hof des K. Hauptschlosses zu Berlin abzuleiten.

Schwieriger ist die Erklärung, wie das Brunnenwasser bei Gennevilliers so viel mehr Ammoniak enthält, als die analysirte Spüljauche? Möglich, dass die Pariser Spüljauche mitunter recht reich an Ammoniak ist; möglich auch, dass unter günstigen Bedingungen eine weitgehende Concentrirung im Grundwasser durch Diffusion und Verdunstung stattfindet. Bei rein physikalischer Aufsaugung von Salzlösungen in porösen Körpern ist die Durchfeuchtungsflüssigkeit wässriger, verdünnter, als die rückständige Lösung; in ähnlicher Weise können

Lösungen, welche in poröswandigen Gefässen enthalten sind, durch Wasserverdunstung in die Atmosphäre concentrirt werden — die kleineren Wassermoleküle diffundiren schneller, als die grösseren Salzmoleküle. Beispiele solcher Concentrirung des Grundwassers haben wir ebenfalls auf dem Berliner Rieselfeld zu beobachten Gelegenheit gehabt. Bei Gennevilliers verdient die Erscheinung jedenfalls gründlich untersucht zu werden. Inzwischen muss die analysirte Probe des Brunnenwassers als bedenklich verunreinigt betrachtet werden. Ausser der nahliegenden Gefahr einer zymotischen Verunreinigung kann dasselbe wegen hohen Gehaltes an Sulfaten und Nitraten nicht zu Nahrungszwecken empfohlen werden und wird wegen seines Ammoniakreichthums von den meisten Aerzten geradezu als schädlich erklärt werden, da der tägliche Consum solchen Wassers dem Organismus rund ein Zehntel des Stoffwechselstickstoffs als Ammoniakstickstoff zuführt!

Die Pariser Spüljauche vom 5. Januar 1876 hatte bei ihrer Ankunft am 12. Januar zu gefrieren begonnen und war wegen Berstung des Ballons theilweise ausgelaufen. Die rückständige Flüssigkeit (a) und das durch Aufthauen gewonnene Eiswasser (b) hatten folgende Eigenschaften und Bestandtheile:

a) die rückständige Spüljauche war wenig trüb, roch für sich nach Carbolsäure, mit Lauge versetzt urinös;
b) das Eiswasser war in jeder Beziehung reiner.

Analytisches Object	*a*	*b*
Gesammthärte	58.6 Grad	5 Grad
Trockenrückstand der Lösungen bei 130°	1100 Milliontel	500 Milliontel
Glühverlust	150 -	56 -
Asche	950 -	444 -
Erdsalze	736 -	} ?
Alkalisalze	212 -	
Chlor	189 -	85 -
Schwefelsäure	286 -	78 -
Ammoniak	45 -	7 -

Salpetersäure fand sich ursprünglich nicht, bildete sich aber bei Luftzutritt.

Da das quantitative Verhältniss zwischen Eis und rückständiger Spüljauche, auch der Zeitpunkt der beginnenden Leckage nicht bekannt war, verzichtete man auf weitere Untersuchung.

Berlin, den 12. Juni 1876.

269. C. O. Cech: Ueber das Trichloralcyanid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXV)
(Eingegangen am 18. Juni.)

O. Wallach[1]) hat gezeigt, dass gesättigte wässerige Lösungen gleicher Molecüle von Chloralhydrat und Kaliumcyanid unter Bildung von Blausäure, Kaliumchlorid, dichloressigsaurem Kalium und freier Dichloressigsäure auf einander einwirken.

Vermischt man dagegen eine gesättigte wässerige Lösung von Chloralhydrat mit einer nur sehr geringen Menge einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanid, so tritt zwar sofort keine sichtbare Reaction ein, aber nach längerem Stehen beginnen Krystallflitter sich aus der vollständig klaren Flüssigkeit auszuscheiden. Fügt man zu letzterer jetzt (also nach mehreren Stunden) einen Ueberschuss von Wasser, so wird dadurch ein voluminöser, weisser Niederschlag gefällt, welcher nach und nach zu Boden sinkt. Führt man die soeben erwähnte Reaction in einem Probirröhrchen aus, so bemerkt man nach einiger Zeit eine deutliche Erwärmung, die Reaction schreitet jedoch nur sehr langsam fort, denn es gelingt erst nach einigen Stunden den beschriebenen weissen Niederschlag durch Zusatz von Wasser zu erhalten.

Obschon zu der Bildung der obigen Substanz eine nur sehr geringe Menge von Cyankalium erforderlich ist, so ist sie doch aus der Wechselwirkung dieser Verbindung mit Chloralhydrat entstanden, d. h. durchaus kein blosses Condensationsprodukt des letzteren, denn wenn man den Körper mit Alkalien kocht, so tritt neben Chloroform deutlich Ammoniak auf, ein Beweis, dass Stickstoff ein Bestandtheil desselben ist.

Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen Krystallnadeln. Derselbe löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Benzol und sehr leicht in Aether. Aus den beiden zuletzt genannten Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung in schönen schneeweissen bei 123° schmelzenden Prismen, aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten in öligen Warzen ab. Wasser verändert den Körper selbst nicht bei längerem Kochen, durch Alkohol wird derselbe schon bei gelindem Erwärmen zersetzt.

Die Krystalle sind ungemein hygroskopisch; wenn man dieselbe auf oder nur wenige Grade über die Temperatur ihres Schmelzpunktes erhitzt, so sublimiren sie theilweise unzersetzt in Nadeln, auf dem Platinblech geglüht, verbrennt die Substanz ohne Hinterlassung eines mineralischen Rückstandes. Unterwirft man dieselbe der trocknen Destillation, so wird viel Kohle gebildet und man erhält neben Chloral ein Sublimat feiner in Wasser unlöslicher Krystallnadeln, welche durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIII.

den charakteristischen namentlich beim Erhitzen derselben hervortretenden Geruch, sowie den bei 114° liegenden Schmelzpunkt als Chloralid erkannt wurden.

Verdünnte Säuren wirken auf die in der Kälte Verbindung nicht ein, beim Kochen mit denselben destillirt Chloral. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt der Körper Dämpfe, deren Geruch an den des Propanäthyls erinnert, ausserdem wird Ammoniak gebildet.

Die von dem oben erwähnten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält ausser Chloral nur noch Chlorkalium. Die Ausbeute an der beschriebenen Substanz ist eine sehr geringe, sie beträgt nur 1.7 bis 2 pCt. von dem Gewicht des angewandten Chloralhydrats.

Die Verbindung ist nach den damit angestellten Analysen nach der Formel $C_7H_4Cl_9NO_3$ zusammengesetzt; die Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Chlors in derselben führten zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_7	84	17.87	18.25	18.16
H_4	4	0.80	1.35	1.16
Cl_9	319.5	67.97	67.60	67.35
N	14	2.98	3.22	3.40
O_3	48	10.38	—	—
	469.5	100.00		

Der Körper ist daher voraussichtlich durch Zusammenlagerung von 3 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure nach der Formel:

$$3(C_2HCl_3O) + HCN = C_7H_4NCl_9O_3$$

entstanden und in diesem Falle als Trichloralcyanid zu bezeichnen.

Eine Verbindung von absolut denselben Eigenschaften, welche unter gleichen Bedingungen die nämlichen Zersetzungsprodukte liefert hat Wallach [1]) in grösserer Menge erhalten, als er trocknes Chloralhydrat nach und nach auf unter Benzol befindliches Cyankalium einwirken liess. Die unter diesen Bedingungen gebildete Substanz löst sich in dem Benzol und scheidet sich bei dem Verdunsten desselben in Krystallen aus.

Hr. Wallach folgert aus den Zahlen, welche er bei den mit der Verbindung angestellten Analysen erhalten hat, als wahrscheinlichste Zusammensetzung derselben die folgende:

$$C_7H_5Cl_8NO_2.$$

Die von Hrn. Wallach gefundenen Werthe stimmen aber fast ebenso gut mit denen überein, welche sich aus der von mir aufgestellten Formel

$$C_7H_4Cl_9NO_3$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXXIII, 297.

ergeben, wie dies aus dem im Folgenden ausgeführten Vergleich erhellt:

	Von Hrn. Wallach gefundene Zahlen höchste	niedrigste	Aus der Formel $C_7 H_4 Cl_9 NO_4$ berechn. Werthe	Aus der Formel $C_7 H_5 Cl_8 NO_2$ berechn. Werthe
C	20.33 pCt.	18.60 pCt.	17.87 pCt.	20.05 pCt.
H	1.81 -	1.17 -	0.80 -	1.19 -
Cl	68.16 -	67.76 -	67.97 -	67.78 -
N	3.44 -	2.95 -	2.98 -	3.34 -

Die Bildung des Körpers findet auf die oben erläuterte Weise, welche zu der Formel $C_7 H_4 Cl_9 NO_3$ führt, ihre einfachste und ungezwungenste Deutung und dass die Verbindung als aus Blausäure und Chloral zusammengesetzt angenommen werden muss, ergiebt sich daraus, dass Cyanwasserstoffsäure unter bestimmten Bedingungen aus derselben als solche wieder abgeschieden werden kann und dass der Körper noch die nämlichen Reactionen wie Chloral selbst giebt.

Lässt man nämlich die Verbindung unter Erwärmen auf Anilin einwirken, so löst sie sich darin auf, zugleich entwickelt sich heftig Blausäure und es wird ein braunes Harz gebildet, welches dieselben Eigenschaften wie das bei dem Behandeln von Anilin mit Chloralhydrat allein erhaltene, besitzt.

In einer früheren [1]) Mittheilung habe ich nachgewiesen, dass während Chloral und Anilin für sich allein wie zuerst Wallach beobachtet hat, unter Bildung eines Trichloraethylidendiphenyldiamins auf einander reagiren, Chloralanilid entsteht, wenn man Chloralhydrat auf Anilin bei Gegenwart von Cyankalium einwirken lässt. Weitere Versuche haben gezeigt, dass für die Bildung des Chloralanilids die Gegenwart von Cyankalium unbedingt nothwendig ist.

Die dabei eintretende Reaction wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_2 Cl_3 HO + 2KCN + C_6 H_7 NHCl = C_8 H_7 Cl_2 NO + 2HCN + 2KaCl$$

War nun in der obigen Verbindung das Chloral als solches noch vorhanden, so musste sie mit Cyankalium und Anilin behandelt, Chloralanilid geben. Der Versuch hat diese Voraussetzung in vollkommener Weise bestätigt; das aus dem fraglichen Körper unter den soeben erwähnten Bedingungen dargestellte Chloralanilid ist in all seinen Eigenschaften mit dem aus Chloral direct gewonnenen identisch.

Die im Vorstehenden beschriebene Substanz ist danach unzweifelhaft durch Zusammentreten von 3 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure entstanden und als Trichloralcyanid zu bezeichnen.

[1]) Diese Ber. IX, 637.

Correspondenzen.

270. G. Wagner, aus St. Petersburg, den 30./11. Mai 1876.

Sitzung der russ. chem. Geselschaft. vom 5/17. Februar 1876.

Hr. N. Sokoloff empfiehlt folgendes Verfahren zur Nachweisung von Blausäure in Vergiftungsfällen. Man soll die fraglichen Körpertheile mit durch Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser versetzen und alsdann entweder einer 2—3 Tage lange dauernden Destillation auf einem Wasserbade unterwerfen, oder sich mit einer 24stündigen Destillation bei höherer Temperatur (Sand- oder Oelbad) begnügen, indem in das Destillationsgefäss, je nach dem das Wasser sich verflüchtigt, neues hinzugesetzt wird. Hr. Lwow hat mehr als 50 Hundecadaver, welche in verschiedenen, der Fäulniss günstigen Verhältnissen aufbewahrt wurden, in dieser Richtung untersucht, wobei er sich bei der quantitativen Bestimmung des Blausäuregehalts der Titrirmethode mit NO^3Ag bediente. Hr. Sokoloff richtet eine besondere Aufmerksamkeit auf die Prüfung der Muskeln, da das Gift in diese Körpertheile von Seiten eines Böswilligen, nach erfolgtem Tode, nicht eingeführt werden kann. Der Umstand, dass bei der Destillation vermoderter Körpertheite viel SH_2, der das Titriren verhindert, entbunden wird, macht es nöthig, nach dem Uebersättigen des Destillats mit KHO, die Schwefelverbindungen durch Bleiacetat zu entfernen. In wie fern die Dauer der Destillation auf die Quantität des aufgefundenen Giftes Einfluss ausübt, ist aus folgenden Daten zu ersehen.

1. Untersuchungen von Cadavern, welche bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen wurden.

Die alte Verfahrungsweise, d. h. eine 4—6stündliche Destillation auf einem Wasserbade lieferte folgende Resultate:

1. Cadaver eines 2jährigen Hundes; Gewicht 5180 Gr.; die Gabe 57 Mgr. HCN; die Agonie währte 15 Minuten. Nach 5 Tagen wurde im Speichel 0.6 Mgr., im Magen 3.2 Mgr., in den übrigen Eingeweiden 2.6 Mgr., in den Muskeln 4.1 und im Ganzen 10.5 Mgr. gefunden.

2. Gewicht des Cadavers 4000 Gr.; die Gabe 38 Mgr.; Agonie 11 Minuten. Gefunden nach 15 Tagen: im Speichel 0.8; im Magen 7.2, in den übrigen Eingeweiden 2.2, in den Muskeln 3.2, und im Ganzen 13.4 Mgr.

Die neue Methode:

3. Gewicht des Cadavers 5700 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 24 Minuten. Gefunden nach 15 Tagen: im Speichel 1.1, im Magen 2.6, in den übrigen Eingeweiden 9.6, in den Muskeln 31.9 und im Ganzen 45.2 Mgr. Dauer der Destillation auf einem Wasserbade: 13 Stunden.

4. Gewicht des Cadavers 6800 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 12 Minuten Gefunden nach 30 Tagen bei einer 3 Tage lang dauernden Destillation auf dem Wasserbade: im Speichel 0.2, im Magen 0.9, in den übrigen Eingeweiden 13, in den Muskeln 11 und im Ganzen 25.1 Mgr.

5. Gewicht des Cadavers 5920 Gr.; die Gabe 98 Mgr.; Agonie 11 Minuten. Gefunden nach 40 Tagen bei einer 1tägigen Destillation auf einem Sandbade: im Speichel 2.8, im Magen 4.8, in den übrigen Eingeweiden 16.8, in den Muskeln 23.6 und im Ganzen 48 Mgr.

II. Untersuchungen von Cadavern, welche in der Erde (Bodenverhältnisse der St. Petersburger Kirchhöfe) vergraben waren.

Nach der früheren Methode:

6. Gewicht des Cadavers 10520 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 15 Minuten. Gefunden nach 20 Tagen: im Speichel 2.6, im Magen 1, in den übrigen Eingeweiden 1.6, in den Muskeln 10.2 und im Ganzen 15.4 Mgr.

Nach der neuen Methode (eine 3tägige Destillation auf einem Sandbade):

7. Gewicht des Cadavers 12250 Gr.; die Gabe 57 Mgr.; Agonie 10 Stunden. Gefunden nach 60 Tagen: im Speichel 0.2, im Magen 2.6, in den übrigen Eingeweiden 23.9, in den Muskeln 24.5 und im Ganzen 51.2 Mgr.

III. Untersuchungen eines Cadavers, welcher 3 Tage auf einem Ofen und 27 Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Fäulniss überlassen war:

8. Gewicht des Cadavers 3500 Gr., die Gabe 38 Mgr.; Agonie 14 Minuten. Gefunden im Speichel 3.5, im Magen 0.4, in den übrigen Eingeweiden 1.2, in den Muskeln wurde nichts gefunden, im Ganzen 5.1 Mgr.

Hr. N. Sokoloff schlägt zur Bestimmung des aus den Leichnamen in passender Weise extrahirten Coniins die Titrirmethode mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vor. Das Ende der Reaction wird mit Hülfe des Curcumapapiers wahrgenommen. Die Muskeln enthalten stets nur geringe Mengen des Alkaloids. Hr. Stschetnikowitsch hat mehrere Hundecadaver in dieser Richtung geprüft und, ungeachtet der bedeutenden Schwierigkeit, wie auch der nur annähernden Genauigkeit der Extractionsmethode des Coniins aus den Cadavern, ist es ihm gelungen die Möglichkeit 10—15 pCt. des eingegebenen Giftes aufzufinden zu beweisen. —

Hr. N. Sokoloff theilt mit, dass Hr. Preobraschenski in dem Haschisch aus Chiwa ein Alkaloid, welches, was das äussere Ansehen und die Eigenschaften der Salze anbetrifft, dem Nicotin sehr ähnlich ist, entdeckt hat. —

Hr. N. Menschutkin hat einige Derivate des Succinimids dargestellt. Die Doppelverbindung $(C_4 H_4 O_2 N))_2 Hg . Hg C N_2$ wurde durch Hinzusetzen einer heissen Cyanquecksilberlösung zu einer warmen concentrirten Lösung des Mercursuccinimids erhalten. Diese Verbindung krystallisirt in wasserfreien Flittern, welche unter dem Mikroskop als Rhomben und Parallelogramme erscheinen; sie ist in kaltem Wasser und in Alkohol, sogar auch in siedendem, schwer löslich. Methylsuccinimid entsteht bei der Destillation einer Lösung des sauren bernsteinsauren Methylamins, siedet bei 234° und schmilzt bei 66°.5. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu schönen, breiten Blättchen; in derselben Form scheidet es sich aus einer Lösung in Weingeist, in dem es, wie auch in Wasser, leicht löslich ist, aus. Aethylsuccinimid, das auf analoge Weise hergestellt worden ist, hat denselben Siedepunkt, wie die vorhergehende Verbindung, schmilzt bei 26° und erstarrt zu langen, lanzenförmigen Krystallen, jedoch nur nach geraumer Zeit, oft Tage lang flüssig bleibend. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Seine Reactionen erinnern vollkommen an die des Succinimids und seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_4 H_4 O_2 (C_2 H_5) N$. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt es in Aethylamin und Bernsteinsäure — mit Barytwasser liefert es die Verbindung $[C_4 H_4 O_2 (C_2 H_5 HN) O]_2 Ba$. —

Hr. W. Alexejeff hat Bromhydrat dargestellt, indem er Mischungen von Wasser mit überschüssigem Brom, oder von Brom mit einem Ueberschuss an Wasser abkühlte. Dieser Verbindung kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung $Br . 5 H_2 O$ zu. Ein Versuch sie bei — 5° zu trocknen misslang, da schon bei dieser Temperatur Zersetzung stattfindet. —

Hr. N. Menschutkin verliest eine Mittheilung von C. O. Cech, die Gährungserscheinungen in Flüssigkeiten, welche Gerbsäure enthalten, betreffend. Der Verfasser hat die, die Gährung hervorrufenden Organismen, unter denen *Penicillium glaucum* und *Hormiscium* gefunden wurden, untersucht. —

Hr. A. Potilizin theilte seine Untersuchungen über die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorverbindungen der Elemente 1., 2., 3., 4. und 8. Gruppe des natürlichen Systems von Mendelejeff mit. Die Operation fand in zugeschmolzenen Glasröhren, aus denen die Luft vorläufig ausgetrieben war und die auf einem Gasofen, in allen Fällen, annähernd bis zu derselben Temperatur (Schmelzp. des Zn) erwärmt wurden, statt. Auf diese Weise hat es sich erwiesen (1. Gesetz), dass die Procente des durch Brom verdrängten Chlors, welche beide in Molekülverhältnissen genommen wurden, bei allen Elementen ein und derselben Gruppe, den Atomgewichten direct proportional sind. So werden aus $Na Cl = 7.16$ pCt. (durchschnittlich); aus $K Cl = 12.54$ und aus $Ag Cl = 33.34$ Procente

Cl durch Br verdrängt. Diese Zahlen entsprechen den Atomgewichten genannter Metalle. Dasselbe wird an den Elementen 2. Gruppe wahrgenommen: aus $CaCl_2$ sind 3.2 pCt. verdrängt worden, aus $SrCl_2$ — 6.64; aus $BaCl_2$ — 9.86 pCt.; aus $HgCl_2$ — 15.16 pCt.; aus $PbCl_2$ 15.64. — Aus der dritten Gruppe wurde nur mit $BiCl_3$, aus der 4. mit $SnCl_4$ und aus der 8. mit Fe_2Cl_6 operirt, wobei 6.12 pCt., 1.88 pCt. und 1.0 pCt. verdrängt wurde. Diese Procente sind beständig für eine gegebene Temperatur und, innerhalb einer gewissen Grenze, unabhängig von der Dauer des Versuches, d. h. es werden dieselben Resultate erhalten, möge der Versuch 2 oder 3 Stunden dauern. In allen Versuchen wurde Br vermittelst des Silbersalzes so bestimmt, dass die Quantität der als Silberverbindung gefällten Haloide für 100 angenommen wurde, weshalb die gefundenen Zahlen auf die Aequivalente bezogen werden müssen.

Berechnet man nun nach dem ersten Gesetze, von den Verdrängungsprocenten eines einwerthigen Elementes z. B. des Na ausgehend, die Verdrängungsprocente für die Aequivalente der Elemente anderer Gruppen, so werden die Zahlen um das sovielfache grösser, als die auf experimentalem Wege erlangten, um das wievielfache das Aequivalent eines gegebenen Elementes geringer, als sein Atomgewicht ist, erhalten. Dividirt man diese Zahlen durch die auf experimentalem Wege erhaltenen, so gelangt man zu Quotienten, welche die Valenz der Elemente ausdrücken. So z. B. lässt sich das Verdrängungsprocent für Ca, wenn man sein Aequivalent 20 als ein univalentes Element betrachtet, nach der ersten Regel, auf 6.21, d. h. beinahe zwei Mal so gross, als das entsprechende experimentale Procent 3.2 (6.21 : 3.2 = 1.9) berechnen. Ebenso können die Verdrängungsprocente für Aequivalente der anderen Elemente der 2. Gruppe berechnet werden:

Ca	Sr	Ba	Hg	Pb
6.21;	13.54;	21.3;	31.13;	32.22.

Dividiren wir dieselben durch die entsprechenden experimentalen Procente, so erhalten wir folgende: 1.9; 2.03; 2.15; 2.05; 2.06 sich der Zahl 2, welche die Werthigkeit dieser Elemente ausdrückt, nähernde Quotienten. Dasselbe wird an den Elementen anderer Gruppen wahrgenommen:

	Bi^{III}	Sn^{IV}	$Fe_2{}^{VI}$
Berechnete Procente . .	20.5 . .	8.74 . .	5.87
Quotienten	3.35 . .	4.6 . .	5.87.

Die letzte Zahlenreihe repräsentirt annähernd die Valenzen besagter Elemente.

Um die auf experimentalem Wege für die Aequivalente erhaltenen Verdrängungsprocente auf die Atomgewichte zu beziehen, braucht man nur dieselben mit den entsprechenden Valenzexponenten oder, was dasselbe ist, mit den Verhältnissen der Atomgewichte zu den Aequi-

valenten zu multipliciren. Für die Elemente der 1. Gruppe bleiben, auf diese Weise, dieselben Zahlen, für die der 2. werden doppelt so grosse als die gefundenen erhalten; für die der 3. dreifach u. s. w.

Die so erhaltenen Zahlenwerthe drücken die Mengen des durch Br aus dem Molekül einer gegebenen Chlorverbindung verdrängten Chlors aus. Werden dieselben miteinander verglichen, so gelangen wir zu der Einsicht, dass sie bei den Elementen vom gleichen Atomgewicht in horizontalen Reihen umgekehrt proportional den Valenzen derselben sind. Mit anderen Worten: es nähern sich die durch Multiplication der auf experimentalem Wege gefundenen Verdrängungsprocente mit den Quadraten der Werthigkeiten erhaltenen Producte bei den Elementen vom gleichen Atomgewicht in horizontalen Reihen der Gleichheit. So z. B. ist dieses Produkt für Silber = 33; für das hypothetische Element der 2. Gruppe = $8.25 \times 4 = 33$; in der 4. Gruppe gelangen wir beim Sn, dessen Atomgewicht nicht viel grösser ist, zu der Zahl $1.88 \times 16 = 30$; bei (Fe_2) — 36; beim K = 12.54, beim Ca = $3.2 \times 4 = 12.8$ u. s. f.

Aus den angeführten Resultaten geht also hervor, dass die durch Br aus den Chlorverbindungen verdrängten Procente Cl den Atomgewichten der Elemente innerhalb einer jeden Gruppe des natürlichen Systems direct proportional und dass bei den Elementen horizontaler Reihen die Mengen des aus Chlorverbindungen verdrängten Chlors den Valenzen derselben umgekehrt proportional sind; oder dass die durch Multiplication der auf experimentalem Wege gefundenen Procente mit den Quadraten der Valenzen entstehenden Produkte bei Elementen von gleichem Atomgewichte in horizontalen Reihen sich der Gleichheit nähern. Diese Gesetzmässigkeiten machen es möglich aus dem bekannten Aequivalente eines Elementes sein Atomgewicht wie auch die ihm in dem natürlichen System gebührende Stellung abzuleiten.

Die letztere wird nämlich durch den Kreuzungspunkt der zwei diese Gesetze ausdrückenden geraden Linien betimmt. Es sei z. B. K das Aequivalent eines Elementes, dessen Atomgewicht unbekannt; aus KCl verdrängt Br ein gewisses Procent A Chlor. Betrachten wir nun das Element als ein univalentes, so erhalten wir, dem ersten Gesetze zufolge, die Procentzahl B. Der Quotient $\frac{B}{A}$ wird die Werthigkeit oder das Verhältniss des Atomgewichts zum Aequivalenten = C repräsentiren. Das Product BC drückt das Atomgewicht aus. Hr. Potilzin beabsichtigt diese Methade zur Ermittelung von Atomgewichten der Elemente der Ceritgruppe zu verwenden. —

Sitzung der russ. chem. Gesellschaft am 5/17. März 1876.

Hr. E. Wroblewsky theilte die Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols mit (siehe diese Ber. IX, 495).

Hr. Menschutkin verliest:

für die HH. F. Wreden und A. Fuchs eine chemische Untersuchung des Mineralwassers und des Salzes aus der Mutterlauge, welche beim Sieden der Soole zurückbleibt, der sogenannten „dreiprocentigen Soljanka“, einer Quelle in Ciechociek. Das Mineralwasser dieser Quelle hat dieselben Bestandtheile und in denselben relativen Mengen, wie die „fünfprocentige Soljanka“ (diese Ber. VII, 1147). Der Unterschied beschränkt sich nur auf eine Verschiedenheit der absoluten Quantitäten der gelösten festen Substanzen, was auf die Gleichartigkeit der geologischen Formationen, welche die Quellen mit Mineralien versorgen, hinweist. Wegen des ausserordentlichen Reichthums an Kochsalz muss das Mineralwasser von Ciechocinek zu den dem Meerwasser nahe stehenden gezählt werden. Sie unterscheiden sich nur darin, dass in dem letzteren die Magnesiumsalze und namentlich das SO_4 Mg, welches in den besagten Quellen garnicht zugegen ist, in grösseren Quantitäten vorhanden sind. Alsdann ist das Meerwasser reicher an Gyps und entbehrt vollkommen Ca Cl_2 und Ca CO_3. —

für Hrn. F. Wreden eine Abhandlung über die Constitution des Naphtalins (diese Ber. IX, 590).

für Hrn Rimarenko eine Arbeit das β-Chlornaphtalin betreffend. (Diese Ber. IX, 663.)

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten über das Tetrachlorbenzol (diese Ber. IX, 579).

Hr. N. Menschutkin theilt mit, dass Hr. E. Klimenko die Einwirkung von Br auf die gewöhnliche Milchsäure studirt hat. Die Resultate sind in diesen Berichten IX, 967 mitgetheilt.

N. Hr. Menschutkin berichtet für Hrn. C. O. Cech über Chloralcyanidcyanat (diese Ber. VIII, 1175 und IX, 337 und 1020). —

271. Derselbe, aus St. Petersburg, im Juni 1876.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am $\frac{25.\ \text{März}}{6.\ \text{April}}$ 1876.

Hr. A. Wischnegradski theilt seine Untersuchungen über Amylene verschiedenen Ursprungs mit. Das käufliche, flüssige Amylen wird von der Schwefelsäure nur zur Hälfte gelöst; Wasser und Alkalien führen die hierbei entstehende Amylschwefelsäure in Dimethylaethylcarbinol über. Diese Darstellungsweise des Alkohols ist die ergiebigste.

Die im käuflichen Amylen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, welche von der Schwefelsäure nicht angegriffen werden, bestehen aus Amylwasserstoff, welchem gegen 20 pCt. eines Pentylens, dass, wie es sich aus einem Studium der Eigenschaften und der Oxydationsprodukte des Alkohols erwiesen hat, mittelst JH und Pb $(OH)_2$ Methylpropylcarbinol liefert, beigemengt sind. Demzufolge ist dieser letzte Kohlenwasserstoff entweder mit dem Aethylallyl von Wurtz, oder mit dem von A. Saytzeff und G. Wagner aus dem Diäthylcarbinol dargestellten Methylaethylen: $(CH_3\,CH_2\,.\,CH\,.\,CH\,.\,CH_3)$ identisch. Wird das bei 25° siedende Amylen von Flawitzky mit JH, in der Kälte, und hernach mit Silber- oder Bleioxyd behandelt, so gelangen wir zu dem tertiären Amylalkohol und nicht, wie Flawitzky vermuthet, zu dem Methylisopropylcarbinol. Aus diesem Grunde ist, nach der Meinung des Hrn. Wischnegradski, anzunehmen, es sei dieses Amylen nicht das Isopropylaethylen $\left\{\begin{matrix}CH\,[CH\,(CH_3)\,(CH_3)]\\CH_2\end{matrix}\right.$, sondern es käme ihm die Structur $\left\{\begin{matrix}C\,(CH_3)\,(CH_2\,.\,CH_3)\\CH_2\end{matrix}\right.$ zu.

Hr. A. Borodin giebt eine Methode zur quantitativen Harnstoffbestimmung, welche wenig Zeit erfordert und mit den geringsten Mengen des Harns genaue Resultate liefert. Der hierbei in Anwendung kommende Apparat besteht aus einer Bürette, in die eine andere verkehrt eingestellt ist. In der inneren Bürette wird der Harnstoff durch NaOBr zersetzt und das Volum des entbundenen Stickstoffs gemessen.

Hr. N. Netschaeff schlägt vor die Eisenbahnwagen, in denen Petroleum transportirt wird, durch Chlorkalk oder Chlorwasser zu desinficiren.

Hr. N. Netschaeff theilt mit, es scheine ihm, dass folgende stöchiometrische Aufgabe eine Reihe gewisser theoretischer Voraussetzungen hervorrufen kann. Nimmt man z. B. NO und multiplicirt N mit 16 und O mit 14, so wird $N^{16}\,O^{14}$ erhalten; werden, der Einfachheit halber, die Zahlen 16 und 14 durch kleine chemische Zeichen ersetzt, so gelangt man zu $N^o\,O^n$. Diese hypothetisch mögliche Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff ist die einfachste, da in derselben die Gewichtsverhältnisse N und O wie 1 zu 1 stehen. Die allgemeine Formel für alle möglichen Verbindungen N mit O ist $N^o_m\,O^n_p$, in der m und p beliebige ganze Zahlen vorstellen. Wird m durch die Zahl $14 = n$ und p durch die Zahl $16 = o$ ersetzt, so entsteht $N^o_n\,O^n_o$ Stickoxyd, eine existirende Verbindung, in der sich die Zahlenwerthe wie 14 : 16 verhalten. Aehnlichen Verallgemeinerungen kann eine jede Verbindung unterzogen werden, so erhalten wir für die Ver-

bindungen der 3 Elemente H, S und O: 1) $H^{ao} S^{ho} O^{ha}$ die einfachste Verbindung dieser Elemente; 2) $H^{ao}_{m} S^{ho}_{p} O^{ha}_{q}$ eine allgemeine Formel, welche alle Verbindungen derselben ausdrückt und 3) $H^{So}_{1,2} S^{ho}_{1} O^{ha}_{4}$ — Formel der existirenden Verbindung — der Schwefelsäure. Auf diesem Wege können also, wie es Hrn. Netschaeff dünkt: a) Die Formeln hypothetisch einfachster, b) allgemeine Formeln hypothetisch möglicher und c) existirender Verbindungen ermittelt werden. —

Hr. N. Menschutkin verliest eine Abhandlung über die Tartronaminsäure. Dieselbe entsteht beim Kochen des dialursauren Natrons mit überschüssigem Wasser (auf je 30 Grm. des Salzes sind 500 Grm. Wasser zu nehmen) und Zersetzen des gebildeten Natronsalzes durch concentrirte Schwefelsäure. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_3H_5NO_4$, ist in Alkohol und Aether, in Letzterem übrigens, wie auch in kaltem Wasser, nur schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung gegen 160. Beim Erkalten einer heissen, concentrirten wässerigen Lösung scheiden sich gewöhnlich grosse, matte, unregelmässig ausgebildete, verhältnissmässig dicke, nadelförmige, anscheinend prismatische, und bei der Verdunstung der kalt gesättigten Lösung — kleine, prismatische Krystalle aus; einmal, unter nicht constatirten Bedingungen, wurde die Säure in durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen erhalten. Ein Studium ihrer Salze weist darauf hin, dass sie eine einbasische Säure ist. Es sind folgende Salze untersucht worden: $C_3H_4AgNO_4$; $(C_3H_4NO_4)_2Pb + \frac{1}{2}H_2O$; $(C_3H_4NO_4)_2Ba + H_2O$ und $C_3H_4KNO_4 + H_2O$. Sie sind alle krystallinisch, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich und werden am bequemsten durch Auflösen der entsprechenden Metalloxyde in der Säure hergestellt. Von der Amidomalonsäure, mit der sie gleiche Zusammensetzung und viel Aehnlichkeit hat, unterscheidet sich die Säure hauptsächlich in den Zersetzungsprodukten. So werden beide Säuren durch kochendes Wasser zersetzt, dabei geht aber die Amidomalonsäure in Glycocoll über, während unter den Zersetzungsprodukten der Tartronaminsäure diese Substanz sich nicht vorfindet. Alsdann wird die erste Säure durch Jod in Mesoxalsäure umgewandelt, während eine Lösung desselben in KS auf die Tartronaminsäure gar nicht einwirkt.

Obgleich es nicht gelungen ist aus der Tartronamin- die Tartronsäure herzustellen, ist dennoch der Zusammenhang beider Säuren ausser Zweifel gestellt, da die erstere alle, von Dessaignes untersuchten Zersetzungsprodukte der Letzteren liefert. So zerfällt sie bei der Einwirkung salpetriger Säure sehr glatt in CO_2, N und Glycolsäure und beim Kochen einer mit Baryt gesättigten Lösung in CO_2, NH_3, Glycolsäure und dem Anscheine nach Tartronsäure. Aus allen diesen

Thatsachen geht hervor, dass der Tartronaminsäure die Structur $CH.OH\begin{cases}CON_2N\\COOH\end{cases}$ zukommt.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow theilen über Chlornitroaniline mit (siehe diese Berichte IX, 633).

272. A. Henninger, aus Paris, 29. Juni 1876.

Akademie, Sitzung vom 12. Juni.

Hr. Berthelot theilt der Akademie weitere Versuche über die Absorption des Stickstoffs und Wasserstoffs durch organische Körper unter dem Einfluss der dunkeln elektrischen Entladungen mit. Cellulose (gereinigtes Filtrirpapier) absorbirt unter diesen Bedingungen beträchtliche Mengen Stickstoff; aus dem gebildeten Produkte entwickelt Natronkalk bei hoher Temperatur Ammoniak. Diese Absorption des Stickstoffs wird durch die Gegenwart von Sauerstoff nicht beeinträchtigt. Hr. Berthelot glaubt, dass ähnliche Vorgänge in der Natur unter dem Einfluss der atmosphärischen Elektricität stattfinden, dass folglich die Pflanzen direct Stickstoff zu binden vermögen.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit organischen Stoffen geht noch leichter vor sich, als diejenige des Stickstoffs. 1^{cc} Benzol absorbirt 250^{cc} Wasserstoff, d. h. ungefähr 2 Atome, und verwandelt sich in eine firnissartige Substanz $(C_6H_8)n$. Terpentinöl fixirt 2,5 Atome Wasserstoff unter Erzeugung fester, harzartiger Produkte. Reiner Kohlenstoff absorbirt unter dem Einfluss der dunkeln elektrischen Entladung keinen Wasserstoff.

Ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff verhält sich ungefähr wie reines Acetylen; es verschwindet jedoch gleichzeitig $\frac{1}{2}$ vol. Wasserstoff. Das aus reinem Acetylen erhaltene Condensationsprodukt ist wirklich ein polymerisirtes Acetylen $(C_2H_2)n$; beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich unter Wärmeentwicklung und liefert eine kleine Menge Styrolen, einen theerartigen Kohlenwasserstoff und ein Gas, das in 100 Th. enthält:

Acetylen	4
Aethylen	8
Crotonylen	20
Aethan	14
Wasserstoff	54

Zuletzt hinterlässt es eine wasserstoffhaltige Kohle.

Hr. Berthelot bestätigt ferner die Resnltate von Thenard nnd Brodie über die Reaction zwischen Kohlenoxyd nnd Wasserstoff, welche ein festes Condensationsprodukt $(C_4 H_6 O_3)n$ liefert; er hat anch die Versnche von Thenard über die Condensation eines Gemenges von Methan und Kohlensäure wiederholt und neben einem nnlöslichen, karamelartigen Körper eine Spur Buttersäure erhalten. Hr. Berthelot bespricht in einer zweiten Abhandlung die Bildung nnd Zersetzung der binären Körper nnter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung. Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff liefert nngefähr 3 Volnmprocente Ammoniak; nmgekehrt wird Ammoniakgas soweit zersetzt, bis das Gasgemenge nnr noch 3 Volumprocente Ammoniak enthält. Stickoxydul zerfällt nach einigen Stunden zum grössten Theil in Stickstoff und Sauerstoff. Stickoxyd liefert zuerst Sauerstoff nnd Stickoxydul, welches letztere einer weiteren Zersetznng nnterliegt; der frei gewordene Sauerstoff bildet mit dem überschüssigen Stickoxyd Untersalpetersänre.

Schwefelwasserstoff giebt Wasserstoff, Wasserstoffpersulfid und Schwefel.

Selenwasserstoff verhält sich ähnlich.

Phosphorwasserstoff wird in Wasserstoff nnd gelben, festen Phosphorwasserstoff gespalten. Flnorbor, Flnorsilicinm, Chlor nnd Brom erleiden keine Verändernng.

Kohlenoxyd erzeugt Kohlensäure und das von Brodie entdeckte Oxyd $C_4 O_3$; wird dieses im Stickstoffgase auf 300—400° erhitzt, so entwickelt es gleiche Volnmina Kohlenoxyd und Kohlensäure und hinterlässt ein nenes dnnkelbraunes Oxyd $C_8 O_3$:

$$3 C_4 O_3 = 2 CO_2 + 2 CO + C_8 O_3.$$

Bei noch höherer Temperatur zersetzt sich dieses Oxyd seinerseits und bildet eine sanerstoffhaltige Kohle.

Methan, Aethylen, Aethan liefern nnter dem Einflnss der dunkeln elektrischen Entladungen kleine Mengen Acetylen, Wasserstoff nnd harzartige Condensationsprodukte. Die stille Entladuug, ebenso wie der elektrische Funken, sucht die Gase in ihre Elemente zu zerlegen, zeigt jedoch eine gewisse Neigung, letztere wieder zn vereinigen; es entstehen daher Gleichgewichtszustände. Im Falle der stillen Entladung verbinden sich die in Freiheit gesetzten Elemente theilweise mit dem nrsprünglichen Körper und erzeugen Condensationsprodukte, welche ihrer geringen Flüchtigkeit wegen, sich einer ferneren Einwirkung der Elektricität entziehen. Die längere Daner und hohe Temperatnr des Funkens setzt dagegen der Bildung der Condensationsprodukte im Allgemeinen ein Hinderniss entgegen.

Aus den bekannten Thatsachen leitet Hr. L. Henry, indem er seine Untersuchungen über die Propylenchlorhydrine fortsetzt, das

Gesetz der Addition der unterchlorigen Säure an ungesättigte Verbindungen ab. Er kommt zu dem Schlusse, dass bei der Addition dieser Säure an Körper, welche die Atomgruppe $-CH=CH_2$ enthalten, das Hydroxyl OH mit dem wasserstoffreichsten Kohlenstoff in Verbindung tritt, während das Chlor sich auf den wasserstoffärmeren Kohlenstoff fixirt; die Gruppe $-CH=CH_2$ geht also durch Verbindung mit unterchloriger Säure in $-CHCl-CH_2OH$ über. Es ist wahrscheinlich, dass bei den anderen ungesättigten Gruppen, wie z. B. $=C=CH_2$ und $-C\equiv CH$ ein ähnlicher Vorgang stattfinden wird. Hr. Henry ist damit beschäftigt, diese Voraussetzung zu bewahrheiten.

Hr. F. Goppelsroeder hat das elektrolytische Anilinschwarz der Analyse unterworfen und im Mittel folgende Zahlen erhalten:

$$\begin{aligned} C &= 71.37 \\ H &= 5.24 \\ N &= 15.33 \\ Cl &= 8.94 \end{aligned}$$

woraus er die Formel $C_{24}H_{21}N_4Cl$ ableitet. Er beschreibt ferner die Reaction des Anilins, Methyldiphenylamins, Orthotoluidins, Methylanilins und Nitrobenzols auf das elektrolytische Anilinschwarz, welche Reactionen verschieden gefärbte Stoffe liefern, auf die Goppelsroeder später zurückkommen wird.

Hr. A. Rosenstiehl hat früher gezeigt, dass das Anthraflavon beim Schmelzen mit Kali zwei Farbstoffe liefert, von denen jedoch der eine in zu genauerem Studium unzureichender Menge entsteht; der andere nähert sich dem Isopurpurin. Das Anthraflavon selbst besteht aus zwei verschiedenen Substanzen, welche nach ihren Eigenschaften mit der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure von Schunk und Römer identisch sind.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Juni.

Aus der Nummer vom 5. Juni des Bulletin de la Societé chimique habe ich eine Notiz des Hrn. A. Guyard über die Trennung von Cobalt und Nickel mittelst Cyankalium zu erwähnen. Nach den Beobachtungen dieses Forschers löst sich das frisch gefällte Schwefelnickel rasch und vollständig in kalter, verdünnter Cyankaliumlösung, während Schwefelcobalt darin ganz unlöslich ist; diese Reaction kann zur Scheidung der beiden Metalle angewendet werden.

Hr. Guyard berichtet ferner über ein Siliciumplatin, welches er durch Erhitzen gleicher Theile Platinschwamm und krystallisirtem Silicium dargestellt hat. Die Verbindung der beiden Elemente ist bei Hellrothgluth so heftig, dass ein Theil der Substanz aus dem Kohlentiegel herausgeschleudert wird.

Das Siliciumplatin stellt eine weisse, krystallinische Masse dar, die sich leicht pulvern lässt. Es enthält $Pt_2\,Si$. Von Königswasser wird es langsam, jedoch vollständig angegriffen.

Die HH. N. Gallois und E. Hardy haben eine neues Alkaloïd aus der Rinde des *Erythrophleum guineense* (Maucone der Portugisen), welche den Bewohnern von Senegambien zum Vergiften der Pfeile und zur Bereitung eines Probetrankes für die Angeklagten dient, isolirt. Man zieht die Rinde mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, dampft ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und zersetzt mit Ammoniak bei Gegenwart von Essigäther; oder man behandelt die Rinde nach dem Verfahren von Stas, indem man den gewöhnlichen Aether durch Essigäther ersetzt.

Erythrophleïn krystallisirt; es ist in Aether und Chloroform schwer löslich, wird jedoch von Essigäther leicht aufgenommen. Es zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde. Sein Chlorhydrat und Chlorplatinat krystallisiren.

In physiologischer Hinsicht wirkt das Erythrophleïn als Muskelgift; es übt seine Wirkung zuerst auf das Herz aus, welches in Systole stehen bleibt.

Die Rinde des *Erythrophleum couminga* enthält ein Alkaloïd, dessen physiologische Wirkung ähnlich ist.

Hr. F. Jean verliest eine längere Abhandlung über die Bestimmung der Salpetersäure in den käuflichen Nitraten, in Düngemitteln, in Ackerde etc.. Er hat die verschiedenen Methoden einem vergleichenden Studium unterworfen.

Hr. Grimaux theilt im Namen des Hrn. L. Henry der Gesellschaft mit, dass Pseudobutylen und Amylen sich gegen unterchlorige Säure genau wie Propylen verhalten, dass mit andern Worten das Oxhydryl mit den wasserstoffreichsten Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HOCl = \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CCl \\ | \\ CH_2\,OH. \end{array}$$

Das Pseudobutylenchlorhydrin wird durch Salpetersäure in Chlorisobuttersäure und das Amylenchlorhydrin in Chlorvaleriansäure übergeführt.

Hr. P. Miquel hat das von Froté entdeckte Benzylnaphtyl näher untersucht. Der nach der Zinke'schen Methode aus Benzylchlorid, Naphtalin und Zinkstaub bereitete Kohlenwasserstoff $C_{10}\,H_7 - CH_2 - C_6\,H_5$ krystallisirt in schönen, klinorhombischen Prismen, welche bei $58^0.6$ schmelzen und gegen $320-330^0$ sieden; ihre Dichte ist 1.166. In Alkohol ist der Kohlenwasserstoff wenig

löslich, wird dagegen von Aether, Schwefelkohlenstoff etc. mit Leichtigkeit aufgenommen. Mit Chlor behandelt, giebt er umkrystallisirbare Produkte. Das Monobrombenzylnaphtyl ist syrupartig, die höher bromirten Derivate bilden körnige Massen. Salpetersäure verwandelt ihn in ein Trinitroprodukt $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$.

Der Kohlenwasserstoff löst sich bei 130⁰ in einer Mischung von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf. Die entstehende Sulfosäure $C_{17}H_{13}.SO_3H$ ist unkrystallisirbar; ihr Bleisalz ist gummiartig, das Ammoniumsalz zerfliesslich. Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die von Wasser sehr leicht aufgenommen werden. Das Benzylnaphtyl vereinigt sich mit Pikrinsäure zu $C_{17}H_{14} + C_6H_3(NO_2)_3O$, eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Hr. Mermet zeigt der Gesellschaft das Modell eines Gasofens zur Erhitzung von Porzellanröhren vor.

Akademie, Sitzung vom 19. Juni.

Die HH. A. Riche und Ch. Bardy beschreiben einige Abänderungen, welche sie in der optischen Zuckerprobe und bei der Aschenbestimmung des Rohzuckers eingeführt haben.

Hr. Ch. Lauth berichtet über eine neue Klasse von Farbstoffen, welche durch Einführung von Schwefel in aromatische Diamine und Oxydation der gebildeten Schwefelverbindung erhalten werden. Erhitzt man Phenylendiamin (aus Nitroacetanilid bereitet) mit Schwefel auf 150—180⁰, so entweichen Ströme Schwefelwasserstoff und es entsteht eine schwefelhaltige Basis, welche durch Oxydationsmittel in einen prächtig violetten Farbstoff verwandelt wird. Dieselbe Substanz kann einfacher erhalten werden, indem man salzsaures Phenylendiamin in einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser löst und nach und nach Eisenchlorid hinzusetzt. Der gebildete Niederschlag wird mit schwachem Salzwasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. In trocknem Zustande stellt der Farbstoff sehr feine, gekrümmte und verworrene Nadeln von dunkelgrüner, schillernder Farbe dar. Er ist in reinem Wasser löslich, aber fremde Stoffe ändern sehr seine Löslichkeit; Natron giebt einen braunen Niederschlag, wahrscheinlich die freie Basis. Reductionsmittel entfärben den violetten Stoff; Oxydationsmittel zerstören ihn ziemlich rasch. Wie die gewöhnlichen Anilinfarben kann er durch Substitution modificirt werden; mit Anilin liefert er ein in Wasser unlösliches Blau, mit Aldehyd oder Jodmethyl grüne Farbstoffe, welche sich direct auf der Faser fixiren.

Das aus nitrirtem Orthoacetoluid bereitete Cresylendiamin erzeugt unter ähnlichen Bedingungen ein mehr rothes Violett; das dem Paratoluidin entsprechende Cresylendiamin giebt ein violettes Roth.

Diese neuen Farbstoffe sind schwefelhaltig.

Hr. Ch. Gundelach legt der Akademie eine Abhandlung über Isotolylchlorid und Isotoluylaldehyd vor, deren ich schon früher Erwähnung gethan.

Hr. A. Rosenstiehl erbittet die Oeffnung eines versiegelten Schreibens, welches er in der Sitzung vom 13. März 1876 deponirt hatte. Er beschreibt darin die Bereitung und Eigenschaften des Nitroalizarins. Zur Darstellung überzieht er grosse Flaschen innerlich mit Alizarinpaste, lässt trocknen uno füllt alsdann die Flaschen mit Dämpfen von Untersalpetersäure. Nach einigen Minuten spült man die Flaschen mit Wasser aus und behandelt den unlöslichen Theil mit Natron; das Natriumsalz des Nitroalizarins löst sich in reinem Wasser, ist jedoch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali nur sehr wenig löslich. Das freie Nitroalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_4$ krystallisirt aus Chloroform in orangerothen Schuppen von grünem Schiller; es kann sublimirt werden, wird aber dabei zum grossen Theil zerstört. Die Verbindungen, welche es mit Metalloxyden bildet, sind beständiger als die entsprechenden Alizarinderivate. Es färbt die Eisenbeizen dunkelviolett und die Thonerdebeizen schön orangeroth. Bei der Reduction liefert das Nitroalizarin zwei Farbstoffe, welche noch nicht näher untersucht sind.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juli.

20
3

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.